

# Berichte Der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft

# BERICHTE

der

# Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

Im Auftrage der Gesellschaft herausgegeben

vom

**Vorstande**

**Fünfzehnter Jahrgang**

**BERLIN**

Verlag von Gebrüder Borntraeger

SW. 11, Dessauer Strasse 29

1905

# Inhalts-Verzeichnis.

## Sach-Register.

(Die Bezeichnung (O) bedeutet Originalmitteilung.)

# Namen-Register.

# Protokoll der 137. Sitzung

**abgehalten**

**am Donnerstag, den 5. Januar 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger“.**

---

Anwesend waren 36 Mitglieder und 8 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Alt, Arends, Beckstroem, Beysen, Blass, Braun, Budde, Dietze, Eschbaum, Fendler, Finzelberg, römsdorf, Giese, Gilg, Goeldner, Goldmann, Herzog, Holz, Kayser, Kochs, Lenz, Liebaldt, Nothnagel, Remelé, P. Schroeder, Siedler, Skubich, Thoms, H. Vogtherr, Wintgen, Winzheimer, Woerner, Wobbe, Wulff, Zernik; und b) als Gäste die Herren: Abraham, Bermann, Diesfeld, Goebel, Jonescu, Neumann, Tuurula, Walter.

Der Vorsitzende begrüsst in der ersten Sitzung des neuen Jahres Gäste und Mitglieder und bittet die Bestrebungen unserer Gesellschaft auch fürderhin zu unterstützen, sei es durch wissenschaftliche Betätigung, sei es durch Werbungen um neue Mitglieder, da in dem Masse, als die Ziffer der Mitglieder wächst, auch das Vereinsvermögen zunimmt und die Gesellschaft dann um so leichter in der Lage ist, die Interessen unserer Vereinigung zu wahren.

Nach Genehmigung der Protokolle der beiden Dezembersitzungen und vollzogener Aufnahme von zwölf neuen Mitgliedern ergreift zunächst Herr Prof. Gilg das Wort zu seinem Vortrage: „Über eine falsche Yohimberinde in botanisch-pharmakognostischer Hinsicht“ und erläutert seine Ausführungen durch Vorlagen getrockneter Pflanzenteile der Corynanthe-Arten. Hieran schloss sich der Vortrag des Herrn Dr. Herzog über das gleiche Thema „in chemischer Hinsicht“. An der Diskussion beteiligten sich die Herren Siedler und Thoms.

Gegenstand des zweiten Vortrages bildete das von Herrn Dr. Zernik angemeldete Thema: „Die wichtigsten Neuheiten auf dem Gebiete der Arzneimittel im Jahre 1904“. Mit grossem Interesse folgten die Anwesenden dem Redner, der in sachlicher Form den Wert einiger neuen Erscheinungen auf dem Arzneimarkt in therapeutischer Hinsicht, wie auch in chemischer Beziehung besprach. Die sich hieran anschliessende und von Herrn Finzelberg eingeleitete Diskussion bot Herrn Goldmann Anlass, sich eingehend über eine Materie zu äussern, die in das gleiche

Gebiet hineingehörend, von dem Vortragenden unberücksichtigt geblieben war. Es wurde unter Hinweis auf ein aus der Milz erhaltenes Präparat die Herstellung der auf dem Wege der antiseptischen Autolyse (Salkowski) gewonnenen Organprodukte besprochen und ihre Bedeutung für die Therapie beleuchtet.

Die Sitzung wurde um 3/4 11 Uhr geschlossen.

Thoms, Vorsitzender. In Vertretung: Goldmann, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Appler, Otto, Apoth.-Bes., Charlottenburg, Pestalozzistr. 87a.

Brandt, W., cand. rer. nat., Botanisches Museum, Berlin W., Grunewaldstr. 6/7.

Hilcker, Fr. W., Apoth.-Bes., Hamburg 23, Wandsbecker Chaussee 1.

Jolles, Dr. Adolf, Dozent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum, k. k. handelsgerichtlich beeideter Sachverständiger, Mitinhaber des chem.-mikroskopischen Laboratoriums von Dr. Dr. Jolles, Wien IX, Türkenstr. 9.

Jungmann, Lothar, Apoth.-Bes., Breslau XIII, Moritzstr. 29.

Lübcke, Dr. Heinr., Apoth.-Bes., Hamburg, Hofweg 40/42.

Lublin, Dr. Alfred, Chemiker, Berlin S., Ritterstr. 82.

Naumann, J. H. Th., Ober-Apoth. im Allgemeinen Krankenhaus St. Georg, Hamburg, Lohmühlenstrasse.

Oberdörffer, O. C., Apoth.-Bes., Hamburg, Hoheluft-Chaussee 41.

Saft, Julius, Apoth.-Bes., Breslau, Ring 59.

Weigert, Apoth.-Bes., Breslau, Ohlauerstr. 3, Aesculap-Apotheke.

Windrath, R., Apoth.-Bes. und pharmazeut. Assistent des Mediz. Kollegiums, Hamburg 19 Linden-Allee 2.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Bergh, Dr. Gustaf, Assistent am Pharmazeut. Institut in Stockholm. — Vorgeschlagen durch Blomquist und Thoms.

Bermann, Apoth.-Bes., Berlin NW. 21, Turmstr. 16. — Vorgeschlagen durch Herzog und Thoms.

Biltz, Dr. Arthur, Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz, Ahornstr. 23. — Vorgeschlagen durch Thoms und Fendler.

Blell, Eduard, Apoth. und stud. phil., Berlin W. 30, Schwerinstrasse 10, II. — Vorgeschlagen durch Thoms und Fendler.

Brosowski, Hans, Apoth., Berlin W. 30, Motzstr. 19, Gh. I. — Vorgeschlagen durch Goldmann und Thoms.

Koeppen, O., Apoth., Potsdam, Jägerallee 30. — Vorgeschlagen durch Liebaldt und Thoms.

Oven, Dr. phil. Ernst von, Assistent der pflanzenphysiolog. Abteilung der Königl. Gärtner-Lehranstalt Dahlem, wohnhaft Berlin W., Alvenslebenstr. 21, I. — Vorgeschlagen durch Müller und Appel.

Schlüter, Dr. phil. Heinrich, Chemiker, Berlin NW. 6, Hannoversche Str. 12, I. — Vorgeschlagen durch Goldmann und Fendler.

Strebel, R., Apoth.-Bes., Zweibrücken. — Vorgeschlagen durch Moser und Thoms.

Thümen, Franz, Apoth., Assistent am Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz-Dahlem. — Vorgeschlagen durch Thoms und Fendler.

Tuurala, Emil, Apoth., Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz, Schlossstr. 96, II. — Vorgeschlagen durch Mannich und Fendler.

Ulex, Georg F., Apoth.-Bes., Hamburg, Stubbenhuk 5. — Vorgeschlagen durch Thoms und Goldmann.

Weiss, Dr. H., Apoth.-Bes., Ludwigshafen a. Rh. — Vorgeschlagen durch Moser und Thoms.

---

## Ergänzungen und Änderungen
im
Gesamtverzeichnis der Mitglieder der D. Ph. G. im Jahre 1904.

(Anschliessend an „Berichte" 1904, Heft 9.)

---

Alt, Julius, Apoth., Westend bei Berlin, Spandauerberg 7, IV.

Böttinger, Dr. Henry T., Geheimer Regierungsrat, M. d. A., Direktor der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Giese, Dr., Stabsapoth., Berlin N. 4, Schwarzkopfstr. 18, II.

Moeller, H. J., Apoth.-Bes., Nörrebros Apotheke, Kopenhagen, N.

Polak, Jacobus, Chemiker, Apotheker a. D., z. Z. stellvertretender Vorsitzender der Nederl. Maatsch. ter bevordering der Pharmacie, Amsterdam, Paulus Polterstr. 40.

Scholvien, Dr. L., Fabrikbesitzer, Grünau (Mark).

Steppuhn, Dr. Herm., Apoth., Langfuhr bei Danzig.

---

# Mitteilungen.

## 521. J. Herzog-Berlin: Über die falsche Yohimberinde von Corynanthe macroceras.

Vorgetragen in der Sitzung am 5. Januar 1905 vom Verfasser.

Nachdem durch E. Gilg[1]) die Stammpflanze der Yohimberinde als eine Art der Rubiaceen-Cinchonoideen-Gattung *Corynanthe* (*C. johimbe*) festgestellt worden war und K. Schumann[1]) gezeigt hatte, dass im südlichen Kamerun fünf nahe verwandte Arten dieser Gattung vorkommen, war es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass unter den zahlreichen Verfälschungen der Yohimberinde besonders die Rinden der *Corynanthe*-Arten in Frage kommen würden.

Mir lag ein ansehnliches Material einer falschen Yohimberinde vor, welche von E. Gilg als zu *Corynanthe macroceras* K. Sch. gehörig bestimmt wurde. Es fragte sich nun, ob diese falsche Yohimberinde dieselben chemischen Bestandteile, dieselben Alkaloide enthält wie die Rinde der nahe verwandten *Corynanthe johimbe*.

In der echten Yohimberinde fand Spiegel und übrigens auch zu derselben Zeit Thoms das interessante Alkaloid Yohimbin. Ferner stellte Spiegel, dem das Arbeitsgebiet überlassen blieb, fest, dass nur der grösste Teil des Yohimbins auskristallisiert, dass ein Rest in der Mutterlauge zurückbleibt und ein untrennbares Gemisch bildet mit den Nebenalkaloiden der Rinde. Dieses untrennbare Gemisch, bestehend also aus einem Rest von Yohimbin und den Nebenalkaloiden, bezeichnete Spiegel mit dem Namen Yohimbenin und sagte darüber in der Chemiker-Zeitung folgendes: „Mit dem Namen Yohimbenin wurde von mir in der ersten Veröffentlichung das zweite Alkaloid der Yohimberinde bezeichnet, das ich nur amorph erhalten konnte. Es muss zunächst hervorgehoben werden, dass es mir niemals gelungen ist, das Alkaloidgemisch so weit zu reinigen, dass in der Mutterlauge des Yohimbins ein einheitlicher Körper vorhanden war, es hinterblieben vielmehr stets Gemische .... Für

1) E. Gilg und K. Schumann, Über die Stammpflanze der Yohimberinde. Notizblatt Kgl. Botan. Gartens und Museums Berlin, III (1901), S. 92.

alle weiteren Reinigungen ist die vollständige Beseitigung des Yohimbins eine nicht leicht zu erfüllende Vorbedingung." Also die echte Rinde enthält das Yohimbin und das Yohimbenin. — Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Professor Thoms die falsche Yohimberinde von *Corynanthe macroceras* untersucht, konnte Alkaloide in reichlicher Menge isolieren und feststellen, dass diese auch Yohimbin enthalten. Dieses Yohimbin war aber in so geringer Menge vorhanden, dass es nicht mehr zum Auskristallisieren zu bringen war, es bildete vielmehr wieder ein untrennbares Gemisch mit einem Stoff, der sich als identisch erwies mit den Nebenalkaloiden der echten Yohimberinde. Demnach enthält die Rinde der *Corynanthe macroceras* nichts anderes als das sogenannte Yohimbenin von Spiegel. Zum Beweise für meine Behauptung möchte ich mir erlauben, folgendes auszuführen: Spiegel kennzeichnet das Aussehen des Yohimbenins folgendermassen: „Eine lockere, schwach gelblich gefärbte Masse, löst sich in Äther und Chloroform fast farblos mit kaum wahrnehmbarer Fluoreszenz." Die von mir aus der falschen Yohimberinde isolierten Alkaloide zeigten dasselbe Aussehen. Ebenso stimmen die Zahlen der Elementaranalyse überein: Spiegel fand 69,16 pCt. C und 7,46 pCt. H. Ich fand 69,7 pCt. C und 8,07 pCt. H. Geben die Elementaranalysen amorpher Körper auch keinen absoluten Massstab, so liefern sie doch einen recht guten Anhalt. Wenn Spiegel freilich sagt, „das Yohimbenin schmilzt getrocknet ohne Zersetzung bei 135°," so trifft das bei dem von mir gewonnenen Alkaloid nur annähernd zu, indem dieses bei 135° wohl gänzlich geschmolzen ist, sich aber bereits bei 120° unter Zersetzung zu bräunen beginnt; ein Vorgang, der eigentlich bei einem solchen Gemisch erklärlich erscheint. Dass in den von mir dargestellten Alkaloiden Yohimbin wirklich vorhanden ist, bewies mir die Farbreaktion dieses Stoffes, die bekanntlich ähnlich ist der Reaktion des Strychnins. Ein Körnchen Yohimbin in Schwefelsäure gelöst gibt bekanntlich mit Kaliumdichromatkristallen versetzt charakteristisch violett gefärbte Streifen. Spiegel sagt, dass das Yohimbin bei gleicher Behandlung infolge seines geringen Yohimbingehaltes gelbbraune Streifen gibt, die nur einen schmalen violetten Rand zeigen. Dieselbe Farbreaktion erhielt ich bei den Alkaloiden der falschen Yohimberinde und hatte somit die Anwesenheit von Yohimbin erwiesen.

Charakteristisch für die Nebenalkaloide der echten Yohimberinde ist vor allem ein schwer lösliches Jodhydrat, das Spiegel herstellte, indem er die salzsaure Lösung des Yohimbenins

mit Jodkalium versetzte. Die von mir hergestellten Alkaloid lieferten nach derselben Methode ein gleiches schwer lösliches Jodhydrat. Auffallend ist es freilich, dass ein salpetersaures Salz, das ich leicht herstellen konnte, von Spiegel nicht erwähnt wird. Dieses von mir auch nur amorph erhaltene Salz ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, die sich in keinen Zusammenhang bringen lassen mit der Formel $C_{35}H_{45}N_3O_6$, die Spiegel mit grossem Vorbehalt für das Yohimbenin aufstellt. Wenn nun Spiegel sagt: „Für alle weiteren Reinigungen des Yohimbenins ist die Beseitigung des Yohimbins eine nicht leicht zu erfüllende Vorbedingung," so kann ich dem nach meinen Erfahrungen nur zustimmen. Es liegen hier offenbar zwei oder wahrscheinlich mehr verschiedene Alkaloide mit so ähnlichen Eigenschaften und Reaktionen vor, dass eine Trennung auf chemischem Wege nur schwer möglich sein wird. Ich selbst habe, nachdem ich den Charakter der Alkaloide nachgewiesen, die weitere Untersuchung, als zum Arbeitsgebiet des Herrn Dr. Spiegel gehörig, abgebrochen und habe mich mit der Feststellung der Tatsachen begnügt: Die *Corynanthe macroceras* enthält von dem physiologisch allein wirksamen Yohimbin nur sehr geringe Mengen, dagegen grössere Mengen von den physiologisch ganz wirkungslosen Nebenalkaloiden. Sie ist daher unbrauchbar für medizinische und pharmaceutische Zwecke und kann deshalb auch in diesem Sinne die falsche Yohimberinde genannt werden.

---

## 522. F. Zernik-Steglitz: Die wichtigsten Neuheiten auf dem Gebiete der Arzneimittel im Jahre 1904.

Vorgetragen in der Sitzung am 5. Januar 1905 vom Verfasser.

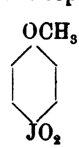
Das Jahr 1904 hat wieder eine grosse Anzahl Neuheiten auf dem Gebiete der Arzneimittel gebracht. Wenn auch aus der stattlichen Zahl dieser Präparate es voraussichtlich nur wenigen beschieden sein wird, sich dauernd im Arzneischatze zu behaupten, so sind doch für die experimentelle Pharmakologie auch die weniger hervorragenden Mittel, soweit sie nicht allzu enge Anlehnungen an bereits bekannte Präparate darstellen, nicht ohne Bedeutung, insofern sie die Grundlage für weiteres Forschen bilden und wertvolle Aufschlüsse über die so interessanten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung im Organismus geben können.

Meine heutigen Ausführungen sollen sich darauf beschränken,

ein kurzes Referat über die markantesten neuen Erscheinungen des Vorjahres zu geben.

Unter den zur Desinfektion und äusseren Antisepsis bestimmten Mitteln ist zu nennen das Perhydrol, ein 100prozentiges Wasserstoffsuperoxyd, d. h. ein Präparat, das 30 Gewichtsprozent $H_2O_2$ enthält und bei der Zersetzung 100 Volumina aktiven Sauerstoff abgibt. Während das bisherige 3prozentige Hydrogenium peroxydatum recht unbeständig war und deshalb zwecks besserer Konservierung meist einen geringen Zusatz von Mineralsäuren enthielt, was seiner Anwendung für manche Zwecke, beispielsweise in der Ohrenheilkunde, häufig hinderlich war, ist Perhydrol absolut säurefrei und dabei unbegrenzt haltbar. Die Darstellung erfolgt in der Weise, dass in etwa 20prozentige Schwefelsäure die berechnete Menge Natriumsuperoxyd allmählich unter Abkühlung eingetragen wird; das sich hierbei fein kristallinisch ausscheidende Natriumsulfat — etwa die Hälfte bis zwei Drittel der gesamten berechneten Menge — wird durch Filtration von der Lösung getrennt und diese dann destilliert, unter welchem Druck wird nicht bekannt gegeben. Das im Verlaufe der Destillation sich ausscheidende Natriumsulfat wirkt nicht zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein, entgegen den früheren Angaben, wonach bei Gegenwart unlöslicher Körper jeder Art Wasserstoffsuperoxyd sich nicht unzersetzt destillieren lässt. Dass durch die Einführung des Perhydrols das bereits vielfach therapeutisch verwertete Wasserstoffsuperoxyd ein weiteres Anwendungsfeld gewonnen hat, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden; in unverdünntem Zustand wird das Präparat als Ätzmittel, in der Dermatologie und in der Zahnheilkunde verwendet.

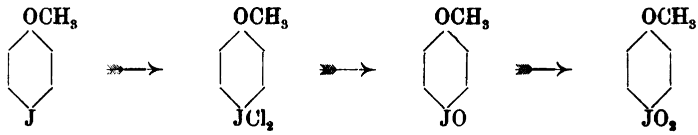
Isoform, ein neues Dauerantiseptikum, ist p-Jodoanisol:




Die Angaben über die Darstellung des Isoforms beschränken sich darauf, dass es durch Oxydation aus p-Jodanisol gewonnen wird.

Im allgemeinen werden aromatische Jodoverbindungen in der Weise dargestellt, dass man die entsprechenden Jodverbindungen durch Einwirkung von Chlor in der Kälte in Jodidchloride überführt, diese weiter durch Behandeln mit Natronlauge in Jodosoverbindungen und die letzteren durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 100° in Jodoverbindungen.

Demnach würde beispielsweise die Darstellung des p-Jodoanisols nach folgendem Schema verlaufen:



p-Jodanisol — Anisol-p-Jodidchlorid — p-Jodosoanisol — p-Jodoanisol.

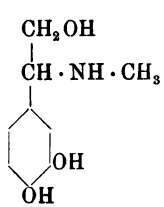
Isoform bildet silberglänzende Kristallblättchen, die sich bei ca. 225° unter Explosion zersetzen. Es ist unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in verdünnter Essigsäure. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht Isoform Jod frei; dabei geht das p-Jodoanisol über in p-Jodanisol. Diese für alle Jodoverbindungen typische Reaktion gestattet eine bequeme massanalytische Bestimmung des Isoforms. Aus physikalischen Gründen wird das Präparat nicht rein in den Handel gebracht, sondern in 50prozentiger Mischung mit Calciumphosphat als Isoformpulver, in 50prozentiger Anreibung mit Glyzerin als Isoformpaste, ferner auch noch als Isoformgaze, sowie in Form gehärteter und ungehärteter Gelatinekapseln à 0,5 *g* — diese letzteren für den innerlichen Gebrauch.

Isoform wurde von Heile speziell als Dauerantiseptikum empfohlen, das infolge seiner sehr allmählich erfolgenden Zersetzung eine protrahierte bakterienhemmende Wirkung ausüben soll. Massgebend für seine Einführung war die zurzeit verschiedentlich wieder mehr hervortretende Tendenz, von der Asepsis zur Antisepsis zurückzukehren.

Unter den blutstillenden Mitteln nehmen zurzeit die Nebennierenpräparate die unbestritten erste Stelle ein.

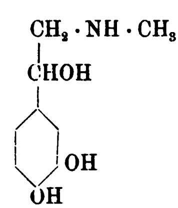
Ich unterlasse es, auf die verschiedenen neuen Handelsmarken wie Paranephrin, Epirenan u. a. hier näher einzugehen, zumal die Wirkung all dieser Präparate in letzter Linie doch die gleiche ist. Dagegen möchte ich nicht versäumen, auf die Versuche hinzuweisen, ein synthetisches Adrenalin darzustellen.

Für das Adrenalin — um diesen Namen für das kristallisierte wirksame Prinzip der Nebennieren beizubehalten — wird zurzeit als Konstitution angenommen entweder



(Pauly)

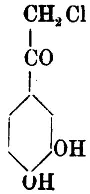
oder



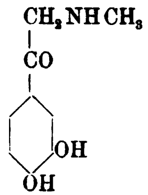
(Jowett).

Es ist nun gelungen, auf synthetischem Wege einen Körper von der der zweiten Formel entsprechenden Zusammensetzung zu gewinnen.

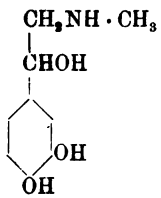
Wird Brenzkatechin mit Chloressigsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid zusammen geschmolzen, so entsteht Chloraceto-brenzkatechin:




Diese Verbindung lässt sich durch Einwirkung von Methylamin überführen in das Methylaminoorthodioxyacetophenon




und dieses hinwiederum durch Reduktion mit Aluminiumamalgam zu dem der Jowettschen Formel entsprechenden Alkohol




Analog können die entsprechenden Homologen dieser Verbindungen dargestellt werden.

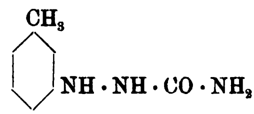
Die von Roser vorgenommenen pharmakologischen Untersuchungen dieser Körper haben nun ergeben, dass bereits das Methylaminoorthodioxyacetophenon und seine Homologen qualitativ die Wirkung des Suprarenins zeigen und dass die Aminoalkohole diese Eigenschaft in noch höherem Grade besitzen als jene. Ob sie dem natürlichen Adrenalin auch quantitativ in ihrer Wirkung gleichkommen, darüber ist bisher nichts bekannt gegeben, doch dürften die diesbezüglichen Veröffentlichungen nicht mehr lange auf sich warten lassen.

Unter dem Namen Fetron hat Liebreich eine neue Salbengrundlage eingeführt. Fetron ist eine Mischung oder besser

gesagt Lösung von 3pCt. Stearinsäureanilid in gelber amerikanischer Vaseline. Stearinsäureanilid ist ein der Stearinsäure ganz ähnlicher Körper, der bei 93° schmilzt. Der Schmelzpunkt der Fetronsalbe liegt bei etwa 65—70°. Massgebend für die Einführung des Fetrons war das Bestreben, eine Salbengrundlage zu schaffen, die in ihren Eigenschaften zwischen dem resorbierbaren Lanolin und der vorzugsweise nur deckenden Vaseline steht.

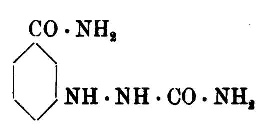
Als zu äusserlicher Anwendung bestimmtes neues Salizylpräparat sei genannt das Salit, der Salizylsäureester des Borneols, eine ölige braune Flüssigkeit von schwachem Geruch und Geschmack. Die 50prozentige Lösung in Olivenöl heisst Salitum solutum; in dieser Form soll das Präparat vorzugsweise als Einreibung angewendet werden. Es wird von der Haut relativ leicht resorbiert und im Organismus in seine Komponenten gespalten.

Unter dem Namen Maretin wurde ein neues Antipyretikum in den Handel gebracht. Maretin, ein geschmackloses weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 183—184°, ist Karbaminsäure-m-Tolylhydrazid:



Maretin wird dargestellt durch Einwirkung der Salze des m-Tolylhydrazins auf die Salze der m-Karbaminsäure. Der Tolylhydrazinrest bezw. der Toluidinrest ist in dem Präparat sehr fest gebunden, was für die relative Unschädlichkeit des Mittels von Bedeutung ist. Der hauptsächlichste Vorzug des Maretins gegenüber anderen Antipyreticis soll darin zu suchen sein, dass es in Dosen von 0,2—0,5 *g* die Temperatur nur ganz allmählich zum Sinken bringt und dass diese Wirkung ziemlich lange vorhält.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf das im Vorjahre von französischer Seite empfohlene Antipyretikum Kryogenin hinweisen, das seiner Zusammensetzung nach dem Maretin chemisch nahe steht:



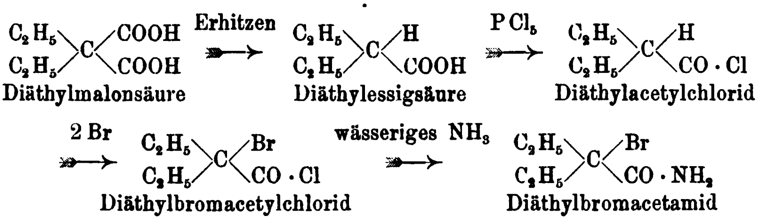
Es ist also Metabenzamidosemikarbazid und wird durch Kondensation von Benzamid mit Semikarbazid erhalten.

Von dem als Fabrikanten des Antimorphins bekannten Dr. Fromme-Stellingen wird Argemone mexicana als Gegenmittel gegen Morphinismus empfohlen; die Droge enthält nicht, wie früher

behauptet wurde, Morphin, sondern nach den Untersuchungen von Schlotterbeck Berberin und Protopin.

Unter den neuen Schlafmitteln ist das Neuronal zu nennen. Neuronal ist Diäthylbromacetamid, ein weisses, etwas scharf schmeckendes Pulver vom Schmelzpunkt 66—67°, das sich in Wasser zu etwa 1 pCt., leicht in Öl löst.

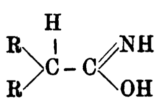
Seine Darstellung erfolgt gemäss dem folgenden Schema:




Neuronal ist der erste therapeutisch angewendete Repräsentant einer neuen Gruppe von Schlafmitteln aus der Reihe der Säureamide. Der leitende Gedanke bei seiner Darstellung war, in einem aliphatischen Körper die bekannte hypnotische Wirkung der Äthylgruppen mit der des an Stelle von H getretenen Br zu vereinigen, ohne dabei zur Verkettung der Äthylgruppen untereinander die Sulfongruppe heranzuziehen, welch letztere, an sich indifferente Gruppe, möglicherweise die schädlichen Nebenwirkungen der als Hypnotika gebräuchlichen Disulfone bedingt.

Zur Erklärung der hypnotischen Wirkung des Neuronals hat G. Fuchs die allgemeine Theorie aufgestellt, dass die physikalisch-chemische Verwandtschaft der Schlafmittel zum Grosshirnrindengewebe durch die Hydroxylgruppe vermittelt wird.

Nach dieser Theorie würden speziell die disubstituierten Säureamide nach der Resorption in der alkalischen Blutbahn gemäss der von den Imidoäthern abgeleiteten tautomeren Formel

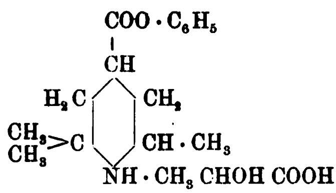


reagieren.

Vom theoretischen Standpunkt aus sehr interessant ist die Tatsache, dass Neuronal beim Behandeln mit Alkalilauge HCN abspaltet. Es tritt dies bereits in der Kälte und mit ganz geringen Mengen Alkali ein, dagegen nicht mit Ammoniak, Magnesia oder mit Alkalikarbonaten. Auch im Organismus erfolgt diese Reaktion nicht, vielmehr verläuft hier die Zerlegung des Neuronals, soweit es es nicht unverändert wieder ausgeschieden wird, nach einer anderen Richtung.

Wir sehen hier also ein gewisses Analogon mit dem bekannten Verhalten des Chloralhydrats, das im Reagensglase gleichfalls ganz anders reagiert als im Organismus; dort wird es unter Abscheidung von Chloroform gespalten, während es hier grösstenteils in Trichloräthylalkohol übergeht und als Urochloralsäure zur Ausscheidung gelangt.

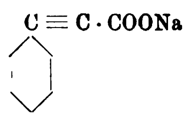
Das als Ersatzmittel des Kokains vielfach angewandte Eucaïn-β, bekanntlich das salzsaure Salz des Benzoylvinyldiacetonalkamins, besass hauptsächlich den Nachteil, in Wasser nur schwer löslich zu sein. Auf Veranlassung von Langgaard wurde unter der Bezeichnung Eucaïnum lacticum das Laktat der Eucaïnbase dargestellt:



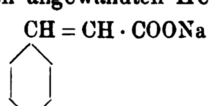

das sich zu etwa 22,5 pCt. in Wasser löst und der Anwendung des Eucaïns ein weiteres Feld gibt.

Gegen Tetanus wurde empfohlen das Curaril, eine gelbe, nach Toluol riechende Flüssigkeit. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Curarepräparaten, die als keine einheitlichen Körper anzusehen seien, wurde Curaril von seinen Erfindern als ein „sehr hochwertiges, genau dosierbares, haltbares, konstantes und reines Curarepräparat“ charakterisiert. R. Boehm, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiet der Curareforschung, trat gegen jene Kritik auf und konnte seinerseits feststellen, dass Curaril sich in nichts von einer filtrierten, $^1/_2$prozentigen Lösung eines nicht einmal stark wirkenden Kalebassencurare unterscheidet.

Das Thermiol, eine 25prozentige Lösung von phenylpropiolsaurem Natrium




soll in Form von Inhalationen nach Bulling u. a. speziell bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose günstig wirken. Das Präparat steht dem zu gleichen Zwecken angewandten Hetol, zimtsaurem Natrium,




chemisch nahe.

Als Ersatz für Guajakol wird das Cetiacol alias Palmiacol empfohlen, ein bereits bei 15° schmelzendes, wasserunlösliches Präparat, das vor dem Guajakol den Vorzug besitzen soll, den Verdauungstraktus minder zu reizen. Es wird dargestellt durch Digerieren von Guajakol in alkoholisch-alkalischer Lösung mit überschüssigem Walratöl bei erhöhter Temperatur; danach dürfte also das Präparat nicht, wie angegeben wird, Cetylguajacyl darstellen, sondern vielmehr der Cetyläther des Guajakols sein.

Wenn ich an dieser Stelle das Griserin erwähne, so geschieht es nur mit Rücksicht auf das Aufsehen, das die darauf bezügliche Küstersche Publikation seinerzeit hervorrief, wonach Griserin als inneres Antiseptikum nicht nur gegen Tuberkulose helfen, sondern geradezu eine Panacee gegen die verschiedensten Infektionskrankheiten darstellen sollte. Bekanntlich ist Griserin weiter nichts als das halbvergessene Loretin — m-Jod-o-oxychinolinanasulfosäure




— dessen Löslichkeit in Wasser durch einen geringen Zusatz von Natriumbikarbonat (etwa 6 pCt.) ein weniges erhöht wurde.

Die überwiegende Mehrzahl der Ärzte stand dem neuen Präparate von vornherein sehr skeptisch gegenüber, um so mehr, als von autoritativer Seite die Möglichkeit eines wirksamen inneren Antisepsis überhaupt in Abrede gestellt wurde. Nach Lewin ist die direkte Einwirkung, die „Berührung" des Medikaments mit dem zu beeinflussenden Krankheitsherde unerlässliche Bedingung für jede Arzneiwirkung. Diese Berührung aber ist insbesondere bei den zurzeit bekannten sogenannten inneren Desinfektionsmitteln eine nur kurzdauernde und oberflächliche Dies und die eventuelle „resorptive giftige Beeinflussung von Teilen, die unbeeinflusst bleiben sollen, schliessen auch ein halbwegs genügendes Können auf diesem Gebiete aus".

Eine von Petruschky inzwischen vorgenommene Nachprüfung des Griserins hat in Übereinstimmung hiermit ergeben, dass auch mit Griserin eine innere Desinfektion nicht zu erzielen ist.[1])

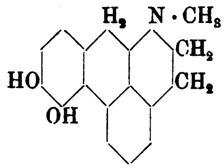
Das gleichfalls als inneres Antiseptikum empfohlene Cellotropin, Monobenzoylarbutin, sei nur dem Namen nach erwähnt, zumal von einer klinischen Prüfung des Präparates bisher noch nichts verlautet ist.

---

1) In gleichem Sinne haben sich in jüngster Zeit auch Schomburg und Strube, sowie Denecke (Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 3) ausgesprochen.

Unter dem Namen Euporphin wurde das Brommethylat des Apomorphins in den Handel gebracht. Euporphin ist also ein quaternäres Alkaloidsalz und stellt sich als solches dem bereits früher in den Arzneischatz eingeführten Atropiniummethylnitrat und dem Atropiniummethylbromid (Eumydrin) an die Seite.

Dem Apomorphin wird gegenwärtig die folgende Konstitution zugeschrieben:




Für seine Wirkung sind nach Pschorr und Bergell einmal massgebend die beiden Hydroxylgruppen; sie bedingen die spezifisch emetische Wirkung des Apomorphins. Durch ihre Veresterung oder Ätherifizierung werden Derivate erhalten, die keine Brechwirkung mehr besitzen.

Zweitens kommt der N-haltige basische Ring in Betracht. Durch Überführung des Apomorphins in die verschiedenen quaternären Salze wurden Präparate erhalten, die die spezifische Brechwirkung des Apomorphins besitzen, vor diesem indes den Vorzug haben, in Wasser äusserst leicht löslich zu sein und (mit Ausnahme des Jodmethylats) in Substanz wie in Lösung eine erhöhte Haltbarkeit zu zeigen.

Am geeignetsten für therapeutische Zwecke erwies sich das Apomorphinbrommethylat. Nach Michaëlis besitzt es vor dem Apomorphin den Vorzug, in geringerem Grade Brechreiz hervorzurufen, auf das Herz bedeutend weniger einzuwirken und länger ohne Schaden für die Kranken gebraucht werden zu können.

Die Darstellung des Apomorphinbrommethylats erfolgt nach Pschorrs Verfahren folgendermassen:

Apomorphin wird mit Dimethylsulfat behandelt; das zuerst entstandene methylschwefelsaure Salz des Methyl-Apomorphins wird sodann mit einer gesättigten Bromkaliumlösung umgesetzt und gleichzeitig ausgesalzen:

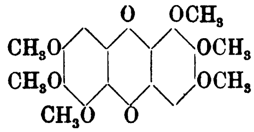
$$C_{17}H_{17}O_2N + (CH_3)_2SO_4 = C_{17}H_{17}O_2N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_4 \cdot CH_3\end{matrix}$$

$$C_{17}H_{17}O_2N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_4CH_3\end{matrix} + KBr = C_{17}H_{17}O_2N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown Br\end{matrix} + CH_3SO_4K$$

Unter dem Namen „Exodin“ wurde ein neues Abführmittel aus der Gruppe der Oxyanthrachinone in den Verkehr gebracht, nachdem es von Ebstein in der Göttinger Klinik auf seinen therapeutischen

Wert geprüft und als brauchbares Ekkoprotikum empfohlen worden war.

Nach Angabe der darstellenden Fabrik sollte Exodin Diacetylrufigallussäuretetramethyläther sein vom Schmp. 180—190°. Eine Nachprüfung ergab indes, dass das Präparat überhaupt kein einheitlicher Körper ist, vielmehr ein Gemisch aus ca. 30 pCt. Rufigallussäurehexamethyläther,



ca. 47 pCt. Acetylrufigallussäurepentamethyläther und ca. 23 pCt. Diacetylrufigallussäuretetramethyläther. Der letztere hat den Schmp. 262°. Die ekkoprotische Wirkung des Exodins ist dem Rufigallussäurehexamethyläther zuzuschreiben, während der Acetylrufigallussäurepentamethyläther und der Diacetylrufigallussäuretetramethyläther nach den angestellten Versuchen wirkungslos zu sein scheinen.

Exodin gelangt in den Handel in Form von olivgrünen ovalen Tabletten zu $^1/_2$ *g*; da jene Rufigallussäurederivate sämtlich von gelber Farbe sind, so dürfte die grüne Färbung der Tabletten durch Zusatz eines Farbstoffes künstlich erzeugt sein.

Als kolloidaler Calomel wird bezeichnet das Calomelol, ein weissgraues Pulver, das mit Alkohol, Äther und mit wässerigen Flüssigkeiten eine milchige Lösung gibt. Über die Darstellung ist nichts Näheres bekannt.[1]) Calomelol ist zur äusserlichen Anwendung gegen Luës usw. bestimmt.

Isophysostigmin ist ein neues von Merck aus den Kalabarbohnen dargestelltes Alkaloid. Wird ein frisch bereitetes alkoholisches Extrakt der Kalabarbohnen nach Zusatz von überschüssiger Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt, so geht das Physostigmin in diesen über, während Isophysostigmin im Rückstand verbleibt. Es scheint nach Ogiu mit Physostigmin isomer zu sein; chemisch unterscheidet es sich von ihm durch verschiedene Reaktionen; in

---

1) Inzwischen ist darüber folgendes veröffentlicht worden: Zur Darstellung von kolloidalem Merkurochlorid mischt man Merkuronitrat- und Natriumchloridlösung in Gegenwart von eiweissartigen Körpern. Die so erhaltene Lösung des kolloidalen Salzes kann durch Dialyse isoliert und das Salz durch nachfolgendes Eindampfen zur Trockne oder Fällen mit Alkohol usw. gewonnen werden. Oder es können die Salze aus der ursprünglichen Lösung durch eine Säure gefällt, filtriert, mit Wasser ausgewaschen, durch Neutralisation wieder gelöst und endlich mit Alkohol usw. ausgefällt oder durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden.

physiologischer Hinsicht bewirkt es einmal eine im Vergleich zu Physostigmin erheblich gesteigerte Peristaltik, weiter besitzt es eine rascher eintretende, intensive und länger andauernde miotische Wirkung als dieses. Ogiu empfiehlt deshalb, Isophysostigmin an Stelle von Physostigmin zu verwenden und zwar in einer nur $^3/_4$ so grossen Dosis als dieses.

Aus Digitalisblättern wurde von Cloëtta durch ein kompliziertes, nicht näher angegebenes Verfahren eine geringe Menge eines weissen amorphen Körpers gewonnen, der chemisch die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie das kristallisierte Digitoxin, sich aber von diesem letzteren, abgesehen von anderen physikalischen Eigenschaften, hauptsächlich durch seine grössere Wasserlöslichkeit und erhöhte Diffusionsfähigkeit unterscheidet. Das Präparat kommt in wässeriger, mit 25 pCt. Glyzerin versetzter Lösung unter dem Namen „Digalen" in den Handel und zwar enthält jeder Kubikzentimeter Digalen 0,3 *mg* amorphes Digitoxin. Digalen wird als Ersatz des Digitalisinfuses usw. empfohlen; die Applikation soll subkutan erfolgen in Einzeldosen von 1 *ccm*.

Ebenfalls Cloëtta verdanken wir das neue Blutpräparat Bioferrin. Die Darstellung erfolgt nach einem von Cloëtta und Siegert angegebenen Verfahren durch Behandlung frischen, tuberkelfreien Blutes von gesunden, tierärztlich untersuchten Ochsen mit Äther. Der vom Blut absorbierte Äther wird durch einen völlig reinen Luftstrom vertrieben. Das auf diesem Wege gewonnene hämoglobinhaltige Serum erhält dann Zusätze von Glyzerin und aromatischen Tinkturen.

Das Verfahren unterscheidet sich von dem zur Darstellung des Hommelschen Hämatogen angewandten ganz besonders dadurch, dass jegliches Erwärmen vermieden wird und zwar so, dass die Temperatur erforderlichenfalls sogar künstlich erniedrigt wird.

Infolge dieses Umstandes bleiben alle wesentlichen, wirksamen Bestandteile des Blutes, vor allem das Oxy-Hämoglobin, unverändert und die Gerinnungstemperatur des Präparats ist dieselbe, wie die des frischen Blutes.

Als besonderer Vorzug des Bioferrins vor anderen ähnlichen Präparaten wird seine grössere Haltbarkeit gerühmt und der Umstand, dass es, abgesehen von dem belanglosen Heubazillus, frei ist von Bakterien.

Es soll insbesondere Anwendung finden zur Bekämpfung des Heeres der sekundären Anämien, zumal in der Kinderpraxis.

Zum Schlusse sei noch des als Lebertranersatzmittel empfohlenen Fukol gedacht. Fukol stellt einen mit Sesamöl bereiteten öligen Auszug von geröstetem Fucus vesiculosus dar. Durch den Röst-

prozess sollen sich empyreumatische Stoffe bilden, die deutlich nachweisbare Mengen der in dem Tange enthaltenen Jodverbindungen organisch binden und als fettlösliche organische Jodverbindungen an fette Öle abgeben. Aufrecht konnte übrigens im Fukol kein Jod nachweisen.

Es sind, wie ich bereits eingangs erwähnte, nur die markantesten neuen Präparate, über die ich hier kurz referiert habe. Die Zukunft wird lehren, wie viele von ihnen sich dauernd werden behaupten können.

---

## 523. Felix Oefele-Neuenahr: Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an stickstoffhaltigen Substanzen.

Eingegangen den 10. Januar 1905.

Angaben über den Gehalt des menschlichen Kotes an Stickstoff in der Trockensubstanz sind vielfach in der Literatur zerstreut. Ich habe aus Blochs Arbeit über Plasmon, Lohrisch,[1]) Prausnitz' Arbeit über Plasmon, der Zusammenstellung von Schmidt und Strasburger, Strauss' Arbeit über Tropon und Virchows Arbeit über Aleuronat die einschlägigen Zahlen entnommen.

| Stickstoffgehalt des Kotes auf Trockensubstanz | Analysen | Prozente der Analysen |
|---|---|---|
| 3—4 pCt. | 10 | 15 |
| 4—5 „ | 19 | 29 |
| 5—6 „ | 17 | 26 |
| 6—7 „ | 12 | 18 |
| 7—8 „ | 6 | 9 |
| 8—9 „ | 2 | 3 |
| | 66 | 100 |

Nach den Angaben von Hoppe-Seyler müsste dieser Stickstoffgehalt des Kotes hauptsächlich in Form von Mucinen als genuinen Eiweisskörpern angenommen werden, während er nach den weiter zu besprechenden Ergebnissen meist sehr niedrigen Abbauprodukten der Eiweisskörper angehört.

Nach Prausnitz[2]) schwankt unter gewöhnlichen Verhältnissen der Stickstoffgehalt des Kotes nur innerhalb geringer Grenzen. Dass

1) Deutsch. Arch. f. klin. Med. 1904, S. 389.
2) Zeitschr. f. Biologie Bd. 35, S. 335 und Bd. 39, S. 309.

der Stickstoffgehalt individuell sehr enge Grenzen einhält, zeigt auch das Ergebnis von C. Virchow[1]) an sich selbst. Derselbe hat trotz allen künstlichen Wechsels in der Ernährung bei gleich bleibenden Gesundheitsverhältnissen in drei Perioden 6,8 resp. 6,7 resp. 6,6 pCt. der Trockensubstanz des Kotes an Stickstoff ausgeschieden, so dass hier der individuelle Stickstoffprozentsatz als konstant bezeichnet werden muss. Nach Prausnitz nimmt der Kotstickstoff ab, wenn eine schlecht resorbierbare, an Stickstoff arme Nahrung, z. B. Roggenbrot oder Pumpernickel, zugeführt wird. Nach Prausnitz enthält normaler schlackenfreier Kot 8,6 pCt. Stickstoff in der Trockensubstanz. Von einer in Prozenten ausdrückbaren Azotorrhoe als pathologischem Symptome kann danach nach Prausnitz nicht gesprochen werden; es kann in der Stickstoffverteilung im Kot nur die Oligazotie als pathologisches Symptom aufgefasst werden. Neben der pathologischen Oligazotie muss nach Prausnitz eine physiologische infolge schlackenreicher Kost angenommen werden.

Soviel ich weiss, sind diese Aufstellung von Prausnitz nirgends widersprochen und seine Beweismittel dafür nirgends widerlegt worden. Doch praktisch scheinen die Arbeiten von Prausnitz nicht überall anerkannt worden zu sein. Zuntz[2]) als Beispiel scheint einen entgegengesetzten Standpunkt zu vertreten, da er eine tägliche Ausscheidung von 1,48 *g* Stickstoff im Kot ohne Somatosegenuss für günstiger hält als eine Ausscheidung von 2,42 *g* unter Somatosegenuss. Der Ansatz von Masse kann wohl theoretisch als Verbesserung betrachtet werden. Praktisch befindet sich aber jener Erwachsene am besten, der sein Körpergewicht beibehält, während derjenige, welcher ständig neue Massen dem Bestande des Körpers ansetzt, als Patient sich fühlt und die Gewichtszunahme als Fettsucht bezeichnet. Nach der Gegenbilanz im Urin geht aus jenen Versuchen von Zuntz hervor, dass die Erhöhung der Stickstoffausfuhr im Kot mit einer Erniedrigung der Stickstoffausfuhr im Urin einhergeht. Das Wesentliche im Stickstoffhaushalte ist nur, dass wir fordern müssen, dass das Körpergewicht angemessene Grenzen einhält und die ausgeschiedenen Stoffe ihren naturgemässen Kreislauf im Körper beendet haben.

Zuntz hat darum nur Recht, wenn der Kotstickstoff als Verschleuderung unausgenutzter Nahrung und seine Vermehrung als erhöhte Verschleuderung aufgefasst werden kann. Wenn der Kotstickstoff Abbauprodukten angehört, stellt dagegen seine Vermehrung

---

1) Allg. med. Zentralztg. 1902, Nr. 51.

2) Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft Berlin 1902, Heft 9, S. 367.

eine Entlastung der Nieren dar und muss dann mit Prausnitz als Verbesserung des Körperhaushaltes aufgefasst werden. Als Beitrag zu dieser prinzipiellen und praktisch wichtigen Frage soll ein einzelner Fall der Untersuchung ausführlicher besprochen werden.

In einem einzelnen Falle hatte ich aus frischem Kote bis zur Erschöpfung wässrige Auszüge auf kaltem Wege machen und vereinigen lassen. Der Kot stammte von einem durchaus gesunden Arbeiter mit 150 *g* Gesamtkot auf eine Entleerung von 24 Stunden. Der klar filtrierte Auszug ergab einen Gehalt von 0,36 pCt. des frischen Kotes an N entsprechend rund 2 pCt. der Trockensubstanz in wasserlöslichen Bestandteilen. 0,09 pCt. des frischen Kotes oder 0,5 pCt. der Trockensubstanz war Stickstoff aus Stickstoffverbindungen, welche sich mit Phosphorwolframsäure nicht ausfällen liessen. Ich will dies die Ammoniakgruppe nennen. 0,14 pCt. des frischen Kotes oder 0,8 pCt. der Trockensubstanz war Stickstoff aus Verbindungen, welche sich mit Phosphorwolframsäure zwar fällen, aber nicht mit Zinksulfat aussalzen liessen und 0,13 pCt. des frischen Kotes oder 0,7 pCt. der Trockensubstanz war Stickstoff aus Verbindungen, welche sich mit Phosphorwolframsäure fällen und mit Zinksulfat aussalzen liessen. Die erste dieser beiden Gruppen will ich die Indolgruppe, die zweite die Urobilingruppe nennen.

Theoretisch würde man geneigt sein, den Stickstoff der Indolgruppe Peptonen und den der Urobilingruppe Propeptonen zuzusprechen.

Es konnte aber die Anwesenheit von Peptonen und Propeptonen ausgeschlossen werden. Durch jene fehlerhafte Annahme würde in diesem Falle ein Gehalt der Trockensubstanz des Kotes von 4,4 pCt. Peptonen und 4,0 pCt. Albumosen errechnet werden können.

Weitere analytische Teilung der wasserlöslichen Stickstoffträger des Kotes habe ich vorläufig nicht vorgenommen. Zum Detailvergleich können die Ergebnisse von Micko herangezogen werden.

| Stickstoff aus Xanthinkörpern des Kotes auf Trockensubstanz | Analysen von Micko |
|---|---|
| 0—0,05 pCt. | 1 |
| 0,05—0,1 „ | 2 |
| 0,1—0,15 „ | 1 |

| Nukleinsubstanzen des Kotes auf Trockensubstanz | Analysen von Micko |
|---|---|
| 1,0—1,5 pCt. | 1 |
| 1,5—2,0 „ | 2 |
| 2,0—2,5 „ | 1 |

Wir sehen hieraus, dass die differenzielle Unterscheidung des Kotstickstoffs schon mit den heutigen Hilfsmitteln viel weiter gehen kann und nach entsprechender allgemeiner Orientierung auch weiter gehen muss. Doch vorläufig muss erst die allgemeine Orientierung gewonnen werden.

Jene Auszüge, welche ich in meinem Versuch als Indolgruppe und Urobilingruppe bezeichnet habe, hat Magnus Blauberg[1]) aus Säuglingsfaeces vereint dargestellt. Es erhielt damit regelmässig deutliche Biuretreaktion. Schon Ury[2]) erklärt hier Urobilin[3]) für den reagierenden Körper.

Ein anderer chromogener Körper muss hier angefügt werden, nämlich das Tryptophan. In den Laboratoriumsarbeiten über Eiweissverdauung hat dasselbe wegen seiner Farbenreaktion eine wichtige Rolle gespielt. In Amerika wollte man es darum sogar in die Koprologie des praktischen Arztes einführen. Nach Fest[4]) soll die Abwesenheit von Tryptophan im Kot für Pankreatitis sprechen. Diese Reaktion interessiert uns hier einstweilen weniger, da sie nur eine qualitative ist. Trotzdem möchte ich an dieser Stelle bemerken, dass wahrscheinlich bisher Indol, Skatol und Tryptophan nicht genügend getrennt sind und dass in meinen Betrachtungen das eventuelle Tryptophan der Indolgruppe einverleibt ist.

Die Stoffe, welche den Stickstoff der Ammoniakgruppe enthalten, sind vorläufig völlig einwandfrei nicht festzustellen. Theoretisch muss daran gedacht werden, dass zum Teil Monoaminosäuren vorliegen. Unter normalen Verhältnissen gelangen nach Ad. Schmidt[5]) diese Aminosäuren nur bei Diarrhöe bis in den Dickdarm und von da in den Kot. Dieser Stickstoffanteil darf also wohl vollständig auf Ammoniak im fertig vorliegenden Kot gerechnet werden und würde damit 0,6 pCt. Ammoniak in der Trockensubstanz des Kotes ergeben. Dieser Ammoniak dürfte ursprünglich aus jenen Monoaminosäuren des Dünndarms gebildet sein und zwar vor allem aus Leucin und Tyrosin. Dieses Ammoniak vollständig als ursprüngliches Leucin berechnet, würde 0,92 pCt. auf frischen Kot und

1) Experimentelle und kritische Studien über Säuglingsfaeces, Berlin 1897.

2) Archiv f. Verdauungskrankheiten 1903, S. 227.

3) Entsprechend Salkowski, Berliner klinische Wochenschr. 1897, Nr. 17.

4) The Interstate Medical Journal X. 11. 1903.

5) Archiv f. Verdauungskrankh. 4. 1898, S. 146.

4,5 pCt. auf Trockensubstanz oder als Tyrosin 1,27 pCt. auf frischen Kot und 6 pCt. auf Trockensubstanz ergeben. Aber auch hier handelt es sich wohl zum Teil um Abkömmlinge der Xanthin- und Kreatingruppe und anderer Stoffe. Bei Diarrhöen würde eine systematische Kotanalyse an Stelle des Ammoniaks noch die ursprünglichen, hier erwähnten Muttersubstanzen erwarten können.

Für die Indolgruppe ist vor allem an Indol und Skatol zu denken. Im menschlichen Kote überwiegt nach den Angaben der Literatur der Gehalt an Skatol gegenüber dem Indol. Schon das Indol bei seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ist voraussichtlich in den gemachten Auszügen nicht quantitativ erhalten worden. Noch viel weniger ist dies von dem unlöslichen Skatol anzunehmen. Die 0,14 pCt. im frischen Kote und 0,8 pCt. N in der Trockensubstanz umfassen somit nicht die Gesamtmenge des Stickstoffs des Indols und Skatols des Kotes. Auf Indol berechnet würden wir 6,7 pCt. der Trockensubstanz erhalten.

Für die Urobilingruppe ist zu beachten, dass neben Albumosen, welche im Kot des gesunden Menschen völlig ausgeschlossen werden können, besonders dem Urobilin und verwandten Stoffen die Eigenschaft der Aussalzbarkeit zukommt. Auf Urobilin berechnet würde 0,13 pCt. Stickstoff im frischen Kote und 0,7 pCt. N in der Trockensubstanz 8,9 pCt. Urobilin und verwandte Stoffe in der Trockensubstanz des Kotes ergeben.

Der mit Phosphorwolframsäure fällbare Stickstoff könnte ausser in Indol, Skatol, Urobilin und Verwandten auch in Xanthin- und Kreatinstoffen sowie in Diaminosäuren angenommen werden. Für gesunde Menschen ist aber das Fehlen von Diaminosäuren bewiesen. Nur in Krankheitsfällen (z. B. Cystinurie) sind Diaminosäuren im Kot erwiesen und dann zu ungefähr $^1/_2$ *g* im Tag oder 1,5 pCt. auf Trockensubstanz in hochgradigem Falle.

Wenn aus dieser einzelnen Untersuchung beim Gesunden weitere Schlüsse erlaubt sind, so ist der dritte Teil bis zur Hälfte des gesamten Kotstickstoffes in wasserlöslichen Abbauprodukten vorhanden. Ziehen wir dazu jene stickstoffhaltigen Abbauprodukte in Betracht, welche in Wasser oder wenigstens in kaltem Wasser unlöslich sind, so ergibt sich, dass in normalen Fällen weit mehr als die Hälfte des Kotstickstoffs nicht in genuinen Eiweisskörpern, sondern in weit fortgeschrittenen Abbauprodukten enthalten sind.

Entgegengesetzt diesen schon wasserlöslichen Abbauprodukten stehen Stromasubstanzen aus pflanzlicher und animaler Nahrung. Es sind hochpolymerisierte Eiweisskörper, welche im feinsten Maschenbau für das Auge die Struktur der ursprünglichen Sub-

stanzen beibehalten, für chemische Lösungsmittel ohne Zerstörung fast unangreifbar sind, aber für die Wage nur einen Bruchteil dessen darstellen, was sie an Massigkeit für das Auge vortäuschen. Die unter dem Mikroskop auffindbaren Reste von Muskelfasern gehören hierher.

Zwischen den Abbauprodukten und den Stromasubstanzen steht eine grosse Anzahl von Eiweisskörpern, welche in verschiedene künstliche Gruppen geteilt werden und von denen viele in gequollener und in koagulierter Modifikation unterschieden werden müssen. Wir wissen schon längst, dass der Zusatz von Senföl die Gerinnbarkeit der Milch verhindert. Umgekehrt kann man mit Senföl auch koagulierte Eiweisskörper wieder in Lösung bringen und gelöste in Lösung halten mit Ausnahme der Stromasubstanzen und weniger anderer Ausnahmen. Bei der grossen Unannehmlichkeit mit Senföl zu arbeiten, muss das Thiosinamin vorgezogen werden. Beim Kontrollversuche war in einem Falle mit Senföl 2,03 pCt. als koagulierbare Eiweisse und mit Thiosinamin 2,11 pCt. erhalten worden.

| Mit Thiosinamin ausgezogene und mit Alkohol gefällte Eiweissstoffe | Analysen | Prozente der Analysen |
|---|---|---|
| 0— 2 pCt. der Trockensubstanz . . . | 16 | 6 |
| 2— 4 „ „ „ . . . | 41 | 16 |
| 4— 6 „ „ „ . . . | 47 | 19 |
| 6— 8 „ „ „ . . . | 53 | 21 |
| 8—10 „ „ „ . . . | 38 | 15 |
| 10—12 „ „ „ . . . | 16 | 6 |
| 12—14 „ „ „ . . . | 13 | 5 |
| 14—16 „ „ „ . . . | 10 | 4 |
| 16—18 „ „ „ . . . | 4 | 2 |
| 18—20 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| 20—22 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| 22—24 „ „ „ . . . | 4 | 2 |
| 24—26 „ „ „ . . . | 3 | 1 |
| 26—28 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| 28—30 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| 30—32 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| 48—50 „ „ „ . . . | 1 | 0,4 |
| | 251 | 100 |

Auf den Einwand von Herrn Professor E. Fischer, dass durch die Alkoholfällung auch andere Stoffe, z. B. der Dextringruppe, fälschlich als Eiweisse bestimmt werden könnten, wurde später mit Tannin gefällt.

| Mit Thiosinamin ausgezogene und mit Tannin gefällte Eiweissstoffe | Analysen | Prozente der Analysen |
|---|---|---|
| 0— 2 pCt. der Trockensubstanz . . . | 23 | 4 |
| 2— 4 „ „ „ . . . | 147 | 24 |
| 4— 6 „ „ „ . . . | 166 | 27 |
| 6— 8 „ „ „ . . . | 127 | 21 |
| 8—10 „ „ „ . . . | 69 | 11 |
| 10—12 „ „ „ . . . | 34 | 5 |
| 12—14 „ „ „ . . . | 19 | 3 |
| 14—16 „ „ „ . . . | 6 | 1 |
| 16—18 „ „ „ . . . | 6 | 1 |
| 18—20 „ „ „ . . . | 4 | 1 |
| 20—22 „ „ „ . . . | 2 | 0,4 |
| 22—24 „ „ „ . . . | 2 | 0,4 |
| 24—26 „ „ „ . . . | 3 | 0,6 |
| 28—30 „ „ „ . . . | 1 | 0,2 |
| 38—40 „ „ „ . . . | 1 | 0,2 |
| 44—46 „ „ „ . . . | 1 | 0,2 |
| | 611 | 100 |

In der Tat ergibt somit die Tanninfällung im Durchschnitt um 1,2 pCt. niedrigere Werte, obwohl hier noch das Tannin selbst mitgewogen ist, so weit es sich mit den Eiweisskörpern gebunden hat. Um diesen Fehler ungefähr schätzen zu können, wurde eine Kotprobe halbiert. Die erste Probe ohne Zusatz ergab 0,2602 *g* Tanninniederschlag, die zweite Hälfte mit Zusatz von 0,2 *g* getrocknetem Hühnereiweiss aber 0,5536 *g*. Ein blinder Versuch mit 0,2 *g* getrocknetem Hühnereiweiss und Sand ergab nach der Thiosinaminmethode 0,2803 *g* Tanninniederschlag, so dass hier nur $^5/_7$ des Tanninniederschlags als homogene Eiweisse berechnet werden dürften. Danach würde sich der durchschnittliche Gehalt der Trockensubstanz des Kotes an Eiweissen, welche durch Thiosinamin und Tannin bestimmbar sind um 2,8 pCt. gegenüber der Bestimmung mit Thiosinamin und Alkohol erniedrigen, d. h. der Alkohol fällt durchschnittlich 2,8 pCt. der Trockensubstanz zuviel, welche keine echten Eiweisskörper, sondern Stoffe aus der Dextringruppe sind.

Da aber bekannt ist, dass je nach der Anordnung der Tanninfällung verschiedene Mengen wägbaren Niederschlags ausfallen und zwar je nach der Konzentration der Tanninlösung, so wurde von einer Reduktionsrechnung des gewogenen Tanninniederschlags abgesehen und dieser ganze als Eiweiss notiert. Der entstehende Fehler geht dann für die Beurteilung in der ärztlichen Praxis ziemlich gleichmässig durch und verschwindet somit bei Benutzung der Kotanalysen zu gegenseitigem Vergleiche.

In drei Proben wurde der Stickstoffgehalt des Taminniederschlages nach Thiosinaminauszug bestimmt und 7,4 resp. 6,6 resp. 7,0 pCt. N erhalten. Wir würden danach für die ursprünglichen Eiweissstoffe des Kotes nach Abzug des Tannin ungefähr 10 pCt. Stickstoffgehalt erhalten[1]). Dies entspricht nicht den Eiweisskörpern im allgemeinen, welche 15—17 pCt. Stickstoff besitzen, sondern einzig und allein der bisher vereinzelt stehenden Bestimmung von 10,7 pCt. Stickstoff im Schleimhautmucin der menschlichen Luftwege nach den Bestimmungen von Fr. Müller[2]). Dieser Gehalt an Stickstoff würde für den gesunden Menschen — denn jene drei Bestimmungen sind beim gesunden Menschen gewonnen — die mit Thiosinamin gewonnenen Eiweissstoffe aus dem Kot vollständig der Gruppe der Mucine zuweisen. Dazu stimmt indirekt, dass aus den Rückständen des Thiosinaminauszugs in einem Versuchsfalle nach den Gewinnungsmethoden der Literatur für Mucin nicht die Spur Mucin mehr gewinnbar war, während der gleiche Kot ohne vorherigen Thiosinaminauszug hohen Gehalt an Mucinen ergab.

Auf keinen Fall kann aber nach den Ergebnissen der Thiosinaminmethode der Kot im allgemeinen Pepton und Albumosen enthalten. Denn wenn oben aus dem kalten wässrigen Auszuge 8,4 pCt. der Trockensubstanz unter falschen Annahmen als Gehalt an Peptonen und Propeptonen im Kot des gesunden Menschen errechnet wurde, so wären auch diese Stoffe mit Thiosinamin ausziehbar und mit Tannin fällbar und würden über 11 pCt. Tanninverbindung für sich allein ergeben müssen, so dass die Werte für Mucin und andere Eiweisse ungemein hoch negative Werte erhielten. Zu allen übrigen Beweisen spricht also auch das quantitative Ergebnis der Bestimmung mit Thiosinamin gegen den Gehalt normalen Kotes an Peptonen und Albumosen, aber auch nach dem Stickstoffgehalte gegen die Anwesenheit wesentlicher Mengen Eiweissstoffen der Nahrung im Kot.

Direkt und indirekt ergibt sich also, dass der Hauptteil des Kotstickstoffs in Abbauprodukten der Eiweisse und nur ein kleiner Bruchteil in genuinen Eiweissen enthalten ist. In Durchschnittszahlen würden wir 5,5 pCt. Gesamtstickstoff und 5,6 pCt. Thiosinamintanninniederschlag in der Trockensubstanz des Kotes erhalten, und zwar letzteren mit 7 pCt. Stickstoffgehalt. Danach würde, abgesehen von den Stromasubstanzen, 92 pCt. des Kotstickstoffs in Ab-

---

1) Leder, also eine mindestens gesättigte Eiweisstanninverbindung, enthält nach Rümpler, Käufliche Düngestoffe S. 119, in der Trockensubstanz 7—11 pCt. Stickstoff.

2) Fr. Müller, Zeitschr. f. Biologie 42.

bauprodukten und nur 8 pCt. in genuinen Eiweissen der Mucingruppe enthalten sein. Der Kotstickstoff ist also unter normalen Verhältnissen in der Hauptsache den Exkretionen zuzurechnen. Dies ist schon längst erkannt worden. Nach Poehl[1]) wird bei der einseitigen Betonung des Stoffwechselversuchs des Stickstoffs die irrige Prämisse gemacht, als wenn der Stickstoff, welcher im Kot gefunden wird, im Organismus nicht in Zirkulation gewesen sei. Selbst Hoppe-Seyler[2]), auf dessen hohe Mucinannahme viele Kotbeurteilungen zurückgeführt werden können, spricht sich schon gegen den Kotstickstoff als Eiweissmass aus. Analysen von Stuttgarter Latrinendünger, welche in Hohenheim ausgeführt wurden, ergaben Zahlen, nach welchen Ammoniak verflüchtigt war, aber der Stickstoff in Eiweissbindung, abgesehen vom Urinstickstoff, als Eiweiss ungefähr in obigem Verhältnisse trotz der Latrinenfäulnis persistierte.

Wenn nach einer vorausgeschickten Rechnung im durchschnittlichen Kot 92 pCt. des Stickstoffs in Abbauprodukten und 8 pCt. in genuinen Eiweissstoffen enthalten sind, so ergibt sich von selbst, dass jede Vermehrung des Stickstoffs in genuinen Eiweissstoffen wesentlich über 8 pCt. des Gesamtstickstoffs als pathologisch aufgefasst würde. Ich selbst hatte früher höheren Prozentsatz für normal gehalten und darum die Zuverlässigkeit der Essigsäureprobe angezweifelt. Ich betrachte die Ergebnisse aber heute wesentlich anders. Die Erhöhung des Eiweissstickstoffs über 8 pCt. des Gesamtstickstoffs kann durch die Beimischung aussergewöhnlicher Eiweissstoffe zum Kot verursacht sein. Wir haben bis jetzt an Stickstoffträgern nur 1. Stromasubstanzen, 2. genuine Eiweissstoffe und 3. Abbauprodukte unterschieden. Bei der dritten Gruppe haben wir zu scheiden versucht. Wir müssen dies auch bei der zweiten Gruppe tun.

Thoms[3]) sagt: Dass wir Nahrungsmittelchemiker bei der Beurteilung eiweisshaltiger Nährmittel nicht mehr damit auskommen, eine Stickstoffbestimmung auszuführen und im Anschlusse daran eine Differenzierung löslicher und nicht löslicher Eiweissstoffe quantitativ vorzunehmen, darüber kann kein Zweifel bestehen. Dieser Standpunkt muss aber auch gegenüber dem Stickstoff des Kotes eingenommen werden.

Der wässrige Auszug bei dem erwähnten gesunden Arbeiter war frei von nativen Albuminen. Auch früher hatte im Kot meiner Patienten kein natives Albumin erwiesen werden können. Mit ganz

1) Spermintheorie, Petersburg 1898. Seite 61.

2) Physiologische Chemie, Berlin 1881, S. 916.

3) Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft 1903, S. 38.

wenig Ausnahmen gibt die Freiheit des Kotes an nativen Albuminen die Literatur zu, zuletzt noch Albu[1]). Meist ist der Kot ebenso auch frei von koagulierten Albuminen, wenigstens soweit sich dieselben in Acidalbumine überführen und lösen lassen. Jaksch[2]) empfiehlt dafür den Auszug mit Essigsäure und gibt nur für pathologische Fälle positive Befunde an. Jaksch scheint nur kalt ausgezogen zu haben.

Nach den anfänglichen negativen Ergebnissen liess ich 1899 und 1900 69 Kotproben frisch mit reichlicher 1 prozentiger Essigsäure auskochen und mit Hilfe von Ferrozyankalium auf Eiweiss untersuchen. Es ist klar, dass von eigentlichen Eiweissstoffen weder genuine Albumine noch genuine Nukleoalbumine in dem Auszug vorhanden sein konnten. Dagegen konnten Acidalbuminate aus koagulierten Eiweissen gebildet sein und diese oder Spaltkörper der Nukleoproteide oder Kollagen gelöst werden. Wegen der Schwierigkeit der Trocknung der kleinen Ausbeute zur Wägung wurde meist die Menge nur geschätzt.

| Acidalbumine aus koagulierten Eiweissen, Nukleoproteiden und Kollagen | Analysen | Prozente der Analysen |
|---|---|---|
| reichlich | 1 | 1 |
| deutlich vorhanden | 24 | 35 |
| Spuren | 18 | 26 |
| nicht erweislich | 26 | 38 |
| | 69 | 100 |

In drei Analysen mit deutlich vorhandenem Ergebnisse wurde diese Trocknung und Wägung vorgenommen:

| Acidalbumine usw. in der Trockensubstanz | Analysen |
|---|---|
| 1—2 pCt. | 1 |
| 2—3 „ | 1 |
| 3—4 „ | 1 |

Beim gesunden Menschen sind danach Acidalbumine usw. aus dem Kot nicht oder nur in Spuren darstellbar. Beim Patienten steigt ihre Menge meist auch nicht höher, als dass der zugehörige Stickstoff 0,1 pCt. der Trockensubstanz betragen kann. Uffelmann[3]) ist etwas anders vorgegangen. Seine Befunde stehen aber, abgesehen von den Folgen, dass er nur Kinder untersuchte, mit meinen obigen Ergebnissen in Einklang. Uffelmann zog bei Kindern von acht

1) Zeitschr. f. klin. Mediz. 52. Bd. 1904, 1. u. 2. H
2) Klinische Diagnostik, 3. Aufl., S. 237.
3) Archiv für klin. Medizin 28, 1881.

Tagen bis zwölf Monaten mit 0,5 pCt. Salzsäure aus und filtrierte. Dass er in den allermeisten Fällen deutlich positive Biuretreaktion erhielt und angeblich geringe Mengen genuinen Eiweisses erhalten haben will, entspricht meinen obigen Ergebnissen beim gesunden Arbeiter, muss aber auf die niedrigen Abbauprodukte mit Stickstoffgehalt bezogen werden; besonders sein fast regelmässiger Peptonbefund entspricht meiner obigen Indolgruppe. Wo das Pepton nach Uffelmann fehlte, hatte sich die Darmflora noch nicht ganz von dem Charakter des Mekonium freigemacht. Dadurch ist deutlich das scheinbare Pepton als Pilzprodukt erkennbar.

Uffelmann fand nach seiner Methode einmal in der Trockensubstanz eines ganz gesunden Kindes bei wiederholten Untersuchungen in maximo 1,5 pCt. Eiweiss (und Pepton), im Durchschnitt freilich viel weniger. In einem Falle fanden sich im dünneren Kot zur Zeit der Dentitionsperiode über 3 pCt. Eiweisssubstanzen. Es ist klar, dass bei der Methode von Uffelmann ebenfalls die Stoffe der Mucingruppe nicht in Lösung gebracht waren. Zwischen 3 und 4 pCt. fand Uffelmann ebenso wie ich die obere Grenze für die Acidalbumine usw. im Kot auf Trockensubstanz bezogen.

Wir kommen also auch aus diesen Untersuchungsreihen wiederum darauf zurück, dass an konstanten genuinen Eiweisskörpern im Kot nur Stoffe der Mucingruppe zu erwarten sind, welche mit Essigsäure keine löslichen Acidalbumine liefern, dass auch andere Eiweisskörper im Kot vorkommen, aber nicht konstant, und dass diese anderen Eiweisskörper höchstens den Gehalt von etwas über 3 pCt. der Trockensubstanz des Kotes, also ihr Stickstoffgehalt höchstens 0,5 pCt. erreichen kann.

Wenn nach den Ergebnissen für die übrigen genuinen Eiweisse die Mucingruppe im Kot nicht hohe Ausbeute ergibt, so muss auch nach Subtraktionsmethode der Hauptanteil des Stickstoffs im Kot in Abbauprodukten der Eiweisse enthalten sein unter Vorbehalt einer Betrachtung des Stickstoffgehaltes der Stromasubstanzen. Wenn ich hier von Mucingruppe spreche, so kann es sich um Glykoproteide oder um Glykonukleoproteide handeln, welch letztere vorläufig sehr wahrscheinlich angenommen werden müssen. Ich liess vorläufig erst in drei Fällen das Mucin des Kotes quantitativ ausziehen und bestimmen. In zwei Fällen von nicht übermässigem Schleimgehalte konnten 2,02 pCt. und 2,43 pCt. der Trockensubstanz als Mucine erhalten werden. In einem sehr schleimigen Kote ergaben sich 8,67 pCt. Mucine der Trockensubstanz. Für Nachprüfungen möchte ich ausdrücklich aufmerksam machen, dass diese Ausbeute erst nach dem Entfetten des getrockneten Kotes möglich ist. Frischer unentfetteter Kot ergab in Kontrollanalysen wesentlich weniger Mucin.

Nach dem Thiosinaminauszug war Mucin überhaupt nicht mehr erhältlich.

Die Grösse der Ausbeute an Acidalbuminen usw. einerseits und Mucinen andererseits scheint somit in Summe jene Menge zu ergeben, welche mit addiertem Tannin als Thiosinaminauszug bestimmt wurde. Mit Berücksichtigung des niedrigen Stickstoffgehalts der Mucine enthält sonach der menschliche Kot ohne auffällig grosse Schleimbeimengung nur 0,2—0,3 pCt. der Trockensubstanz an Mucinstickstoff. Es muss dies ganz besonders betont werden, als nach den Angaben Hoppe-Seylers[1]) der Hauptbestandteil des Kotes Mucin sein soll. Fr. Müller-Breslau[2]) hat übrigens schon diesen angeblichen Reichtum des Kotes an Mucinen bestritten.

Ein Fehler in diesen Aufstellungen könnte insofern gesehen werden, als die mehrerwähnten Stromasubstanzen des Kotes aus Nahrungsresten nicht in Betracht gezogen sind. Dieser Anteil, der bei meinen Patienten zudem stets sehr niedrig war, wie ich an anderer Stelle zeige, würde unter den Begriff der Nahrungsschlacken von Prausnitz fallen. Nach den Nachweisen von Prausnitz drückt ein ausnahmsweise hoher Gehalt an Stromasubstanzen den Stickstoffgehalt des Kotes herab. Somit können die Stromasubstanzen nicht besonders reich an Stickstoff sein und vorläufig unberücksichtigt bleiben.

Ein weit höherer Betrag des Kotstickstoffes ist in Pilzleibern enthalten. Die Pilze dürften nach bisherigen Ermittelungen nicht über 5 pCt. der Trockensubstanz an Stickstoff enthalten. Da der dritte Teil der Trockensubstanz des Kotes als Pilzleiber anzunehmen ist, so müsste 1,7 pCt. des Stickstoffes im Kot auf Pilzkörper gerechnet werden. Die entsprechenden Stickstoffkörper sind in Anpassung an die Verdauungstätigkeit des Verdauungsrohres für die bisher verwendeten Auszugsmethoden unausziehbar und müssen darum gesondert in Rechnung gezogen werden.

Aus verschieden grossen Untersuchungsreihen und mit verschieden grosser Sicherheit erhalten wir danach als vorläufige Aufstellung des durchschnittlichen Stickstoffgehaltes des menschlichen Kotes auf Trockensubstanz desselben:

| | |
|---|---|
| Stickstoff in wasserlöslichen Abbaustoffen | 2,0 pCt. |
| darunter Stickstoff der Ammoniakgruppe | 0,5 „ |
| „ „ Indolgruppe | 0,8 „ |
| „ „ Urobilingruppe | 0,7 „ |
| „ „ Puringruppe | 0,1 „ |

1) Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse S. 505.

2) Jaksch, Klinische Diagnostik, S. 237.

| | |
|---|---|
| Stickstoff thiosinaminlöslicher Eiweissstoffe | 0,4 pCt. |
| darunter Stickstoff der Acidalbumine | 0,2 „ |
| „ „ Mucinstoffe | 0,2 „ |
| Stickstoff in Pilzleibern | 1,7 „ |
| Stickstoff in Skatol, Stromasubstanzen und unbekannter Bindung | 1.4 „ |
| Gesamtstickstoff | 5,5 „ |

Diese Aufstellung entspricht in der Trockensubstanz des Kotes abgerundet:

| | |
|---|---|
| Lebendes Eiweiss in Pilzleibern | 10,0 pCt. |
| Mucinsubstanzen | 2,0 „ |
| Acidalbumine | 1,0 „ |
| Ammoniak | 0,6 „ |
| Stoffe der Indolgruppe | 6,7 „ |
| Stoffe der Urobilingruppe | 8,9 „ |
| Puringruppe | 1,7 „ |

In Einzelheiten sind diese Aufstellungen noch unsicher. Vorläufig ergeben sie aber doch ein ungefähres Bild von der Verteilung des Stickstoffes in der Trockensubstanz des Kotes. Weitere Untersuchungen werden die Fehler dieser Aufstellung mehr und mehr auskorrigieren können. Angefügt soll noch werden, dass das Eiweiss der Pilzleiber wohl zum grössten Teile aus Mucinen als Nährmaterial stammt und dass unter Berücksichtigung des niedrigen Stickstoffgehaltes der Mucine der native pilzfreie Kot zu 20 pCt. aus Mucinen bestehend angenommen werden muss.

---

Herr Dr. H. Brackebusch hat sich bemüssigt gefunden, auf meine Besprechung seiner Broschüre „Über Bäderschwindel, Raubtierdiät und Patentmedizin“ in Nr. 8 unserer Berichte dem Verleger (!) derselben eine Berichtigung einzusenden. Auf die Materie nochmals und näher einzugehen, verbietet die Rücksichtnahme auf die Interessen, welche unsere Gesellschaft vertritt. Wir drucken daher diese Berichtigung ohne Ergänzung nachstehend ab und überlassen deren Beurteilung unseren Lesern. F. Goldmann.

## Berichtigung.

Das Referat von Dr. Goldmann in Nr. 8 dieser Berichte betreffend meine Broschüre „Über Bäderschwindel, Raubtierdiät und Patentmedizin“ ist unzutreffend in folgenden Punkten:

1. Das „Verständnis meiner Schrift ist in keiner Weise davon abhängig, dass der Leser die Präparate kennt, welche ich neben meiner vorherrschenden analytischen Tätigkeit fabrikmässig herstelle“, denn diese Präparate werden in meiner Schrift nirgends, auch nur andeutungsweise erwähnt. Dahingegen gebe ich vollständige lateinische Rezepte als Anleitung für praktische Ärzte, und bestimmt, in den Apotheken ausgeführt zu werden.

2. Es ist falsch, dass meinerseits unter „Bäderschwindel die systematisch durchgeführten Brunnenkuren verstanden werden, wie sie in Karlsbad und Neuenahr besonders in Übung sind“. Ich verstehe unter Bäderschwindel nur das Operieren mit unfassbaren Grössen, wie Ionen, Erdkräfte usw., in den Prospekten, Annoncen usw.

3. Es ist falsch, dass ich die Zufuhr von Alkalien als „Universalmittel, die Ursache des Diabetes zu bekämpfen“, ansehe. Ich halte dieselbe nur prinzipaliter zur Ausgleichung des so gut wie immer vorhandenen Mankos an Alkali in den Säften für heilsam und demgemäss nötig.

4. Es ist unrichtig, dass der „neurogene Diabetes nicht in meine Systematik passt“. Absatz C, Seite 37 führt denselben unter genauer Charakteristik auf.

5. Es ist falsch, dass ich „aus der Farbe des Harnes, seinem Gehalte an Uraten und dem spezifischen Gewichte Rückschlüsse über Gehalt an Glukose ziehe“. Es musste heissen: Aus der Farbe des Harnes, Gehalt an Uraten und Glukose sowie dem spezifischen Gewichte wird auf Benignität geschlossen.

6. Es ist falsch, dass im Absatze betreffend Patentmedizin „besonders die Aktiengesellschaften für Anilinfarben schlecht wegkommen“. Tatsächlich spreche ich hauptsächlich von der fingierten Firma Meier & Schreier ausdrücklich als kleinen Fabriken. Der harmlose Scherz betreffend die Inkongruenz der Anilinfarbenfirmen mit pharmaceutischen Fabrikaten nimmt nicht zwei Zeilen ein.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

**Appel, Dr. O.:** Beispiele zur mikroskopischen Untersuchung von Pflanzenkrankheiten. 1904.

**Appel, Dr. O.:** Über die Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.

Flugblätter der biologischen Abteilung des Kais. Gesundheitsamtes, Nr. 1, 2—31.

**Sociedade scientifica de S. Paulo.** Relatorio da directoria 1903—1904.

**Haensel, Heinr., Pirna:** Vierteljahresbericht.

# Bücherbesprechungen.

561. **Kosmetik für Ärzte.** Dargestellt von Dr. Heinrich Paschkis, Professor an der Universität Wien. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. — Wien 1905. Alfred Hölder.

Das vorliegende Buch ist, wie schon sein Titel besagt, in erster Linie für Ärzte bestimmt. Es treten an den praktischen Arzt, zumal den Dermatologen, nur allzu häufig kosmetische Fragen heran, und die überaus günstige Beurteilung, die das Paschkissche Werk in der medizinischen Presse erfahren hat, zeigt, dass es einem wirklichen Bedürfnis entspricht.

Was seinen Inhalt betrifft, so ist zunächst einer kulturhistorischen Einleitung zu gedenken, welche zeigt, wie schon im Altertum die Kosmetik in Blüte stand, wie sie im Verlauf der Zeiten verfiel, um dann allmählich wieder zu hoher Vollkommenheit emporzusteigen. Der eigentliche Inhalt des Buches behandelt in vier grösseren Abteilungen die Pflege der Haut, der Haare, der Nägel und des Mundes nach pharmakologischen und praktischen Gesichtspunkten — sowohl was medikamentöse als was mechanische (Gesichtsmassage) oder instrumentale (Elektrolyse) Behandlung anbelangt.

Das Buch ist, wie erwähnt, in erster Linie für Ärzte bestimmt, aber auch für den praktischen Apotheker wird es von Interesse und von Nutzen sein, insofern es ihm wertvolle Anleitungen und Winke liefert für ein vielfach vernachlässigtes Gebiet, auf dem der Apotheker, ohne sich der „Kurpfuscherei“ schuldig zu machen, nach vielerlei Richtung hin heilsam und aufklärend wirken kann. Es sei nur auf die verschiedenen, vom hygienischen wie vom pharmaceutisch-technischen Standpunkte aus mustergültigen Vorschriften hingewiesen für die Darstellung und Anwendung von Depilatorien, Haarfärbemitteln, Zahnpulvern, Mundwässern usw. Welcher Apotheker wird beispielweise noch ein Salizylsäure-Mundwasser oder -Zahnpulver führen, nachdem er im Paschkis auf die Unzweckmässigkeit, ja direkte Schädlichkeit der Salizylsäure für die genannten Zwecke hingewiesen wurde? Und diesem einen Beispiele liessen sich noch zahlreiche

andere anreihen, deren Würdigung die Kosmetik für Ärzte auch für den Apotheker als schätzbaren Ratgeber erscheinen lässt.

F. Zernik-Steglitz.

---

562. **Beiträge zur Kenntnis der Wirkungen einiger Volksabortiva** (Tanacetum, Thuja, Myristica) von Dr. Fritz Jürss. Nebst einem Vorwort von Prof. Dr. R. Kobert. — Stuttgart 1904, Verlag von Ferd. Enke.

In der vorliegenden Monographie gibt der Verfasser zunächst eine kurze historische Übersicht über das Vorkommen und die bisherige therapeutische Verwendung der in Frage kommenden Pflanzen und deren Öle, über die in der Literatur bisher bekannt gewordenen Fälle von Vergiftungen durch den Genuss dieser Pflanzen und weiterhin über die Isolierung, Reindarstellung und den therapeutischen Effekt der wirksamen Prinzipe derselben. Die abortive Wirkung dieser vom Volk oft benutzten Mittel wird als eine unsichere und gefährliche gekennzeichnet. Der grössere Teil der Abhandlung ist der pharmakologischen Untersuchung des Myristicins, Isomyristicins und des Thujons gewidmet, welch letzteres nach den jüngsten Ermittlungen mit Tanaceton, Absinthol und Salviol identisch zu sein scheint. Insbesondere wird die Wirkung des Thujons auf das Blut näher beleuchtet. Die Untersuchungen des Verfassers ergaben, das Myristicin, Isomyristicin und Thujon eine sogenannte fettige Degeneration hervorrufen, dass mithin Pulegon nicht, wie man bisher annahm, der einzige Stoff aus ätherischen Ölen ist, dem eine derartige phosphorähnliche Wirkung zukommt. Einige farbige Abbildungen veranschaulichen diese Verhältnisse. Folgt man der pharmakologischen Einteilung der ätherischen Öle in eine Kampfer-, Safrol- und Pulegongruppe, so dürfte nach den in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen das Myristicin und Isomyristicin als der Safrolgruppe, das Thujon dagegen der Pulegongruppe angehörig zu betrachten sein.

F. Zernik-Steglitz.

---

563. **Lehrbuch der Massanalyse** zum Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und zum Selbststudium. Von Prof. Dr. O. Kühling. II. Auflage. — Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Die vorliegende 2. Auflage des Kühlingschen Buches hat gegenüber der vor vier Jahren erschienenen ersten Auflage neue nicht unwesentliche Erweiterungen erfahren. In der Zwischenzeit ist es auf Anregung der Internationalen Kongresse für angewandte Chemie, wenn auch nicht zu allgemein bindenden Vereinbarungen, so doch zu weitgehenden Verständigungen über die massanalytischen Methoden und Apparaturen gekommen, die in dem vorliegenden Lehrbuch Berücksichtigung finden mussten und auch gefunden haben. Ebenso sind in ihm die Atomgewichte nunmehr auf die Sauerstoffgrundlage O=16 bezogen. Im Anschluss an die ersterwähnten Erweiterungen hat der Umfang des Buches und die Zahl der Abbildungen sich etwas vergrössert.

F. Zernik-Steglitz.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Protokoll der 138. Sitzung

**abgehalten**

**am Donnerstag, den 2. Februar 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger".**

---

Anwesend waren 35 Mitglieder und 10 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Alt, Arends, Beysen, Blass, Bode, Eschbaum, Finzelberg, Freund, Friedländer, Goeldner, Goldmann, Hermel, Holz, Lefeldt, Lenz, Liebaldt, Linke, Lohmann, Morawski, Nothnagel, Penzke, Redlich, Remelé, Schade, Siedler, Skubich, Thoms, Virchow, M. Vogtherr, Winzheimer, Wobbe, Woerner, Wolffenstein, Wulff, Zernik; und b) als Gäste die Herren: Löwenstein, Lucas, Pfürth, Rost, Ruhemann, Sternberg I, Sternberg II, Schlockow, Walter, Walzberg.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 30 Minuten unter Begrüssung der anwesenden Mitglieder und Gäste und macht der Versammlung Anzeige von dem Ableben des Mitgliedes Herrn Apothekenbesitzer Jonas, dessen Andenken die Anwesenden durch Erheben von den Sitzen ehrten. In die Gesellschaft wurden 13 neue Mitglieder aufgenommen. — Vor dem Eintritt in die Tagesordnung nimmt Herr Goldmann das Wort, um einen Satz aus der Diskussion über den Vortrag Zerniks (aus der vorhergegangenen Sitzung) zu ergänzen und zu berichtigen. — Sodann spricht Herr Dr. med. Sternberg: „Über die Bedeutung des Geschmackssinnes in der Pharmacie und Pharmakologie". Er weist in seinem Vortrage nach, wie mit der chemischen Zusammensetzung der Stoffe sich insbesondere der Geschmack ändert und sucht dies an mehreren Körpern des Arzneischatzes, insbesondere an dem Dulcin und seinen Homologen nachzuweisen. Der Vortrag gab Veranlassung zu einer lebhaften Debatte, an der sich die Herren Woerner, Thoms, Linke, Goldmann, Eschbaum, Beysen und Lenz beteiligten. Im Anschluss hieran teilt Herr Eschbaum mit, dass er im Verein mit Herrn Ruhemann an der Ausbildung

einer Harnsäurebestimmung nach dem Volumen des Niederschlages gearbeitet habe. Dieselbe soll eine Schnellmethode werden und den annähernden Gehalt des Harns an dieser Säure feststellen lassen. Zu dieser Angelegenheit sprachen die Herren Ruhemann, Wolffenstein, Woerner, Virchow. Herr Linke teilt mit, dass die Esterzahl des käuflichen Wachses gewöhnlich nicht die vorgeschriebene Höhe erreiche. Es habe dies seinen Grund in dem Umstand, dass dem Wachse häufig die künstlich eingesetzten Waben aus Ceresin beigemengt und untergeschmolzen werden. Die Herren Beysen und Lenz bestätigen diese Angabe.

Schluss der Sitzung 10 Uhr.

Thoms, Vorsitzender.

M. Vogtherr, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Bergh, Dr. Gustaf, Assistent am Pharmaceut. Institut in Stockholm.

Bermann, Apoth.-Bes., Berlin NW. 21, Turmstr. 16.

Biltz, Dr. Arthur, Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz, Ahornstr. 25.

Blell, Eduard, Apoth. und stud. phil., Berlin W. 30, Schwerinstrasse 10, II.

Brosowski, Hans, Apoth., Berlin W. 30, Motzstr. 19.

Koeppen, O., Apoth., Potsdam, Jägerallee 13.

Oven, Dr. phil. Ernst von, Assistent der pflanzenphysiolog. Abteilung der Königl. Gärtnerlehranstalt Dahlem, Berlin W., Alvenslebenstr. 21, I.

Schlüter, Dr. phil. Heinrich, Chemiker, Berlin NW. 6, Hannoversche Str. 12, I.

Strebel, R., Apoth.-Bes., Zweibrücken.

Thümen, Franz, Apoth., Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz-Dahlem.

Tuurala, Emil, Apoth., bei Herrn Apothekenbesitzer Sandroos in Helsingfors, Finnland.

Ulex, Georg F., Apoth.-Bes., Hamburg, Stubbenhuk 5.

Weiss, Dr. H., Apoth.-Bes., Ludwigshafen a. Rh.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Helwig, Burghard, Apoth.-Bes., Berlin S., Kaiser Friedrich-Platz 2. — Vorgeschlagen durch Kobligk und Nothnagel.

Schulze, Heinrich, Apoth.-Bes., Berlin NW., Turmstrasse. — Vorgeschlagen durch Kobligk und Holz.

Rühle, Dr. J., Nahrungsmittelchemiker und I. Assistent am Königl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.

Lieske, Dr. P., Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, II. Assistent am Königl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.

Beide vorgeschlagen durch B. Kühn und H. Thoms.

# Mitteilungen.

## 524. Wilhelm Sternberg-Berlin: Der Geschmackssinn in der Pharmacie und Pharmakologie.

Vorgetragen in der Sitzung am 2. Februar 1905 vom Verfasser.

Kunst und Wissenschaft, beide wenden sich gleichermaassen an unsere Sinne. Betrachtet es die Kunst als ihre Aufgabe und ihren Zweck, auf unsere Sinne zu wirken, so benutzt die Wissenschaft die sinnliche Beobachtung als ihr Mittel. In reichstem Masse müssen daher die Sinne ihren Einfluss als Mittel und Zweck ihrer Wirksamkeit da geltend machen, wo Kunst sich mit Wissenschaft vereint, in der ärztlichen Kunst, in der diagnostischen Kunst, in der Rezeptierkunst.

Welchen mächtigen Einfluss die Natur unserer Sinne auf die Wissenschaften, besonders auf die exakten Naturwissenschaften ausübt, ergibt sich schon daraus, dass sie sogar das Einteilungsprinzip der Materie abgibt. Die physikalischen Sinne bestimmen die Einteilung der Physik. Denn neben Elektrizität und Magnetismus sind Optik und Akustik ebenbürtige Teile der Physik. In noch weit höherem Grade macht sich der Einfluss geltend, den der chemische Sinn, Geschmack und Geruch, auf die theoretische Chemie, ebenso auf die angewandte Chemie, auf Pharmakologie und Pharmacie ausübt. Die Wissenschaft der Chemie entlehnt Begriffe, Einteilung und internationale Nomenklatur bis auf den heutigen Tag dem chemischen Sinn.

In der physikalischen Chemie sind als ebenbürtige Teile friedlich nebeneinander gesellt die heterogensten Kapitel über die Eigenschaften der Verbindungen: Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, spezifisches Gewicht, Verbrennungswärme, Kohäsion, Verdampfungswärme, magnetische Drehung der Polarisationsebene, überhaupt das gesamte magnetische und elektrische Verhalten einerseits und andererseits Geschmack, Geruch und optisches Verhalten der Materie, wie Absorption des Lichtes, Farbe, Färbung, Fluoreszenz, optische Isomerie, Absorptionsspektra, optisches Brechungsvermögen, Drehungsvermögen des polarisierten Lichtstrahls. Ist doch schon die sogenannte chemische Reaktion genau genommen nichts anderes wie optische

Reaktion, Farben-Reaktion. Ist ja auch die feinste chemische Analyse, die sogar in quantitativem Sinne empfindlichste aller chemischen Analysen die optische, die Spektral-Analyse. Alle diese sinnfälligen Eigenschaften fasst die physikalische Chemie seltsamerweise immer noch mit jenen gemeinsam als „physikalische Eigenschaften" zusammen. Und doch könnte man wahrlich diese Eigenschaften nicht weniger logisch einteilen.

Wie der Chemie, dienen auch der Pharmakologie sämtliche vier Geschmacksqualitäten als Mittel zur Charakterisierung der einzelnen Gruppen. Die Bezeichnungen „Acida" und „Antacida", „Säuerlinge", „Sauerwasser", „Salina", „Salzgeist", „Sal volatile", „Riechsalz" sind Beispiele dafür.

Die Qualität des Süssen liefert die Klassifikation für die „Saccharina et Dulcia", die Gruppe der Versüssungsmittel. Der bittere Geschmack liefert die Einteilung für die Amara, Amara aromatica, Amara salina, Bittersalz, Bittersäure, Bitterstoffe, Bittermittel, Bitterwässer, Bitterholz, Bitterquellen.

Selbst die Untergruppe der Adstringentia teilt die Pharmakologie nochmals und zwar nach dem Prinzip des Geschmackes ein in Tannica dulcia s. aluminosa und Amara adstringentia.

Wenn nicht nur die eine Wissenschaft, die Chemie, sondern auch eine zweite Wissenschaft, die Pharmakologie, mannigfach dem Geschmackssinn das Einteilungsmoment zur Gruppierung ihrer Glieder entnimmt, wenn aber andererseits dieser Sinn sich gerade durch die Armut an Qualitäten auszeichnet, die in maximo nicht einmal die Zahl 4 überschreitet, so kann es nicht Wunder nehmen, dass ein und dieselbe Bezeichnung andere Bedeutung in der Chemie, andere in der Pharmakologie hat.

Die aromatische Gruppe der Chemie entspricht nicht etwa der pharmakologischen Gruppe der „Aromatica", ebensowenig die chemische Gruppe der Bitterstoffe derjenigen der pharmakologischen Bittermittel. Wie Nahrungsmittel von Nahrungsstoffen zu unterscheiden sind, so auch Bittermittel und Bitterstoffe. Bittermittel sind in der Chemie bitter schmeckende Verbindungen, deren Konstitution noch nicht erkannt ist. Ihre chemische Konstitution ist also eine recht verschiedene, das Gemeinsame ist nur der Geschmack. Die Pharmakologie kann aber nicht diese sämtlichen Körper wie die Chemie in ein und dieselbe Gruppe einreihen, da ebenso wie ihre chemische Konstitution auch die physiologisch-pharmakologische Wirkung der einzelnen Glieder eine zu verschiedene ist. Daher entnimmt die Pharmakologie der chemischen Gruppe der Bitterstoffe nur diejenigen, deren physiologische Wirksamkeit eine sehr geringe ist, zur Gruppe der „Bittermittel", so dass deren pharmakologisches Charakteristikum

einzig und allein der bittere Geschmack ist. Es dient also die Bezeichnung, die sich auf den Geschmack bezieht, zugleich auch zur Charakterisierung der therapeutischen Wirksamkeit. Dafür nimmt aber andererseits die Pharmakologie zu den Bittermitteln ausserdem auch noch chemische Verbindungen hinzu, welche die Chemie nicht mehr zu den Bitterstoffen rechnet, nämlich viele Alkaloide. Als bittere Magenmittel finden die heftigsten Nervengifte dieser Reihen vielfach praktische Anwendung.

Die chemische Gruppe der „Salze" ist eine ganz andere wie die pharmakologische der „Salina". Mit letzterer Bezeichnung grenzt der Pharmakologe von den Salzen nur die Mineralsalze ab, wie auch der Pathologe mit der Benennung „Salzhunger" den Hunger nach den anorganischen Salzen bezeichnet.

Die Bezeichnung der „Saccharata" bestimmt eine ganz besondere chemische Gruppe von bitterem Geschmack, der Pharmakologie sind „Saccharata" nichts weiter als süss schmeckende Arzneiformen, die durch nachträgliche Überzuckerungen hergestellt sind: Ferrum carbonicum saccharatum, Saccharated Carbonate of Iron ist nichts anderes wie zuckerhaltiges Ferrokarbonat, ebenso „Eisenzucker", Ferrum oxydatum saccharatum, oder Eisenmangansaccharat oder „Alaunzucker" = Saccharum aluminatum, „Kalksaccharat", „Zuckerkalk", Calcaria saccharata, Ferrum jodatum saccharatum = Saccharated Jodide of Iron ist weiter nichts als zuckerhaltiges Jodeisen. Ebenso spricht man in der Pharmacie von „Chinazucker", „Saccharolé de quinquina".

Verschieden sind auch die Begriffe der „Saccharine" in Chemie und in Pharmacie.

„Saccharin" und „Saccharine" sind nach dem Vorgang von Peligot Bezeichnungen für bestimmte chemische Verbindungen geworden, für Laktone von Oxysäuren, deren Geschmack bitter ist; in der Pharmacie hingegen sind „Saccharine" alle Versüssungsmittel, selbst die Zucker, die wegen ihrer indifferenten pharmakologischen Wirkung in der Pharmacie gern zu Vehikeln und Konstituentien von Arzneien gewählt werden.

Der interessanteste und wichtigste Körper dieser Gruppe ist das Dulcin, das bereits von Thoms[1]) behandelt worden ist. Neuerdings hat dieser Süssstoff Anlass zu Betrachtungen über die Frage nach dem Zusammenhang von chemischer Konstitution und Geschmack gegeben.

Fränkel hebt zweimal das interessante Verhalten des Dulcins

1) H. Thoms, Ber. der Deutschen Pharm. Ges., 4. V. 1893.

und seiner Homologen hervor[1]): „Interessant ist auch folgender Unterschied zwischen einer Methyl- und Äthylgruppe: Das p-Phenetolcarbamid (Dulcin genannt) $H_2N \cdot CO \cdot NH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)$ ist stark süss. Wird die Äthylgruppe in diesem Körper durch die Methylgruppe substituiert, so verschwindet der süsse Geschmack vollkommen."

„Dulcin[2]).

$$C_6H_4\begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases}$$

(p-Phenetolcarbamid) ist intensiv süss; der süsse Geschmack ist an das Vorhandensein der Äthylgruppe gebunden. Wird die Äthylgruppe in diesem Körper durch die Methylgruppe substituiert, so verschwindet vollkommen der süsse Geschmack."

Freilich widerspricht Fränkel sich selbst, wenn er wiederum sagt[3]): „Ein äusserst merkwürdiges Verhalten zeigen die Carbamide des p-Phenetidins und des p-Anisidins. Diese Körper wirken antipyretisch, schmecken dabei aber auffällig süss."

Die Angaben von Fränkel und alle anderen diesbezüglichen Literaturstellen stammen von einer einzigen Originalmitteilung in der gesamten Literatur, von seiten Kossels. Kossel hatte in einem Vortrag „Über das Dulcin" in der Physiologischen Gesellschaft zu Berlin (7. April 1893) auf den Unterschied in dem Geschmack der beiden homologen Verbindungen aufmerksam gemacht. Beide Präparate hatte er, wie er selbst angibt, vom Vorsitzenden der Gesellschaft, von E. du Bois Reymond[4]) empfangen, der sie seinerseits wiederum von dem ihm nahe verwandten Inhaber der Fabrik J. D. Riedel, der alleinigen Darstellerin des Dulcins, geliefert erhalten hatte. Thoms, der damalige Betriebschemiker der Firma J. D. Riedel, hatte zu der Zeit gerade das Disubstitutionsprodukt, das bisher noch gar nicht gekannte Di-p-Phenetolcarbamid, dargestellt und aus demselben das süss schmeckende Mono-Substitutionsprodukt, das Dulcin. Thoms hatte schon damals auf das merkwürdige Verhalten hingewiesen, das darin bestand, dass das Mono-Substitutionsprodukt süss, das Di-Substitutionsprodukt aber gar nicht süss schmeckt. Da Prof. Thoms sich genau erinnert, nur diese Präparate,

---

1) Sigmund Fränkel, Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung. 1901, S. 54.

2) l. c., S. 95.

3) l. c., S. 207.

4) Du Bois Reymonds Archiv, 1893, S. 389—391; Verhandlungen der Physiologischen Gesellschaft zu Berlin, XI. Sitzung am 7. April 1893.

das geschmacklose und das süsse Carbamid für die Prüfung hergestellt zu haben, so lag der Gedanke nahe, dass sich die Angaben von Kossel vielleicht auf diese beiden Verbindungen bezögen. Brieflich teilt mir nun Kossel auf eine diesbezügliche Anfrage mit, dass eine Verwechselung des Di-p-Phenetolcarbamids mit dem Anisolprodukt nicht eben als wahrscheinlich angenommen werden kann, dass sich aber auch nicht mit Sicherheit die Herkunft der Geschmacksuntersuchung feststellen liesse. Nach der Form des von ihm gewählten Ausdruckes sei es auch nicht ausgeschlossen, dass es sich überhaupt um eine Beobachtung aus dem Laboratorium der Fabrik J. D. Riedel handelt, die ihm mitgeteilt worden sei. Es war daher von Interesse, den Geschmack des p-Anisolcarbamids festzustellen. Die Firma J. D. Riedel unterzog sich der dankenswerten Aufgabe, diesen Körper lediglich zu diesen wissenschaftlichen Zwecken darzustellen. Dabei ergab es sich, dass ebenso wie p-Phenetol- auch p-Anisolcarbamid süss schmeckt. Hierdurch ist endgültig nicht nur die bisher irrtümlich gemachte Angabe widerlegt, sondern auch sämtliche daraus gezogenen Schlussfolgerungen.

Auch die Angabe Fränkels[1]), welche die Intensität der Süsskraft des Dulcins betrifft, scheint mir nicht zutreffend zu sein: „Dulcin. Dieser Körper wird weder als Süssstoff, noch als Antipyretikum benutzt, da er weder mit dem Phenacetin, noch mit dem Saccharin in bezug auf Wirkung und Herstellungspreis konkurrieren kann.“

Denn sehr wohl könnte Dulcin bezüglich der Süsskraft mit dem Saccharin konkurrieren, da die Süsse des Dulcins 250mal stärker ist als die des Zuckers.

In physiologischer Hinsicht bietet gerade diese pharmakologische Gruppe der Dulcia das meiste Interesse.

Höchst auffallend ist zunächst die Tatsache, dass die Arzneien, die Heilmittel, also die pharmakologisch wirksamen Mittel, nicht nur die chemisch differenten Verbindungen, ausnahmslos einen unangenehmen Geschmack besitzen und daher ausnahmslos ungern und mit Widerwillen genommen werden, selbst von Erwachsenen, Intelligenten, auch von wenig empfindlichen Fachmännern. Noch seltsamer aber ist die Tatsache, dass von jeher eine einzige Geschmacksqualität angenehm empfunden und daher zur Geschmackskorrektion gewählt wird, die süsse. Am seltsamsten aber ist die Beobachtung, dass die Pharmacie die süsse Geschmacksqualität benutzt, den Geschmack aller anderen Qualitäten zu korrigieren. So kommt es

1) l. c., S. 207.

dass die Klasse der Saccharina geradezu identisch mit der der Corrigentia wird, dass die Bezeichnung „Corrigentia“ synonym mit der von „Dulcia“ gewählt ist. Die Aufbesserung des Geschmackes der pharmaceutischen Arzneistoffe spielt praktisch eine hochbedeutsame, nicht zu unterschätzende Rolle und ist nicht nur für die Kinderpraxis und für das weibliche Geschlecht erforderlich, sondern wird sogar in der Veterinärmedizin methodisch geübt.

Eine wie wichtige Rolle gerade diese pharmakologische Gruppe der Geschmackscorrigentia in der Praxis spielt, weiss jeder Arzt. „Es ist keine undankbare Aufgabe des Arztes,“ sagt Schmiedeberg, „dieser Seite der Krankenbehandlung eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Ein zweckmässig gewähltes Genussmittel ist zuweilen grössere Dienste zu leisten imstande als manches vielgepriesene Rezept.“ Es ist nämlich eine durchaus irrige Ansicht, der man merkwürdigerweise immer noch begegnet, dass die Empfindlichkeit unserer Sinne im Krankheitszustande abnimmt. Das gerade Gegenteil ist der Fall. Es tritt sogar eine Überempfindlichkeit, ja nicht nur eine Hyperästhesie[1]), sondern auch Hyperalgesie[1]) ein, nicht nur das Empfindungsminimum wird im Krankheitszustand früher als normal, auch das Schmerzminimum wird eher als im normalen Zustande wahrgenommen. In erhöhtem Masse gilt dies aber gerade vom Geschmackssinn. Es ist daher eine schwierige Kunst, für den Kranken die Genussmittel oder gar die Nährmittel, vollends die Heilmittel so zu wählen, dass sie ihm nicht Ekel erregen, die erste Vorstufe des Erbrechens. Denn all das, was dem Kranken nicht zusagt, was ihm schlecht schmeckt und widerwillig genommen wird, verdirbt den Appetit und kann sogar zu Ekel führen. Daher zählte man den Ekel, den man jetzt zu den Gemeingefühlen rechnet, früher zu den Geschmäcken. Auch heute spricht man ja auch noch vom „Ekelgeschmack“ oder sagt „der Geschmack ist ekelerregend“, „widrig“, „widerlich“. Daher ist es eine so grosse Schwierigkeit, dem Geschmackssinn des Kranken zu schmeicheln, ja es gehört schon eine wahre Kunst in der Pharmacie und in der Medizin dazu, den chemischen Sinn des Kranken nur nicht zu beleidigen.

Es ist merkwürdig, je mehr die Chemie Eingang in die Medizin fand, um so mehr wandte sich die diagnostische Kunst dem chemischen Sinne ab und den physikalischen Sinnen zu. Die physikalische Diagnostik ist die herrschende. Inspektion, Palpation und Auskultation sind und bleiben fortan die wichtigsten diagnostischen

1) Dr. E. Leyden, Untersuchungen über die Sensibilität im gesunden und kranken Zustande. Virchows Archiv, Bd. XXX (1864), S. 1—34.

Zeichen, denn sie wenden sich an die drei verlässlichsten all unserer Sinne, an die physikalischen Sinne. Allein um so mehr tritt der chemische Sinn für die therapeutische Kunst und für die Rezeptierkunst in seine Rechte. Die Menge der modernen diätetischen Mittel und Nährpräparate, sowie der Geschmacksmittel und die Bedeutung der Corrigentien für die Praxis sind dafür Beweise. Führt doch fast ausnahmslos jede Krankheit Appetitlosigkeit, sogar zu allererst, herbei, welche Appetitlosigkeit gewöhnlich noch die Genesung überdauert. Daher ist es so schwierig, einen Kranken zu erhalten, dessen Appetit darniederliegt. Denn die Nahrungsaufnahme soll für den Kranken einen Genuss bringen, mehr noch als für den Gesunden, der sich ja auch niemals, und sei es der intelligenteste Fachmann, der Spezialphysiologe selbst, mit Vernachlässigung seines chemischen Sinnes einfach bloss mit der Zuführung der Calorieen begnügt. Deshalb sind auch fast sämtliche Nährpräparate der Pharmacie wertlos, wenn sie nicht den Geschmack berücksichtigen.

Es ist merkwürdig, so unzweifelhaft die pharmakologische Wirkung der Geschmackmittel tatsächlich ist, über die Art dieser pharmakodynamischen Wirkung ist noch gar nichts bekannt. Die interessante Frage ist die: Wie kommt die Wirkung der bitteren Mittel zustande, die den Appetit anregen? Warum sind gerade die Amara und zwar ausschliesslich die Bittermittel die Stomachica, die „bitteren Magenmittel“? Warum üben die Mittel der diametral entgegengesetzten Geschmacksqualität die gegenteilige Wirkung aus? Warum verlegen die natürlichen Süssmittel den Appetit? Warum machen die Zucker, ebenso das Salzige, im Gegenteil den Appetit nach Nahrung von flüssigem Aggregatzustande, Durst? Warum löscht das Saure den Durst? Diese Probleme, welche ebenso sehr wie die Pharmakologie auch die Physiologie betreffen, sind noch nicht im mindesten gelöst. Das darf auch nicht Wunder nehmen. Hat es doch die Physiologie, die Hilfswissenschaft der Pharmakologie, noch nicht einmal versucht, sämtliche mit dem Geschmack begabten Verbindungen zu sammeln, zusammenzufassen, zu gruppieren und je nach der Geschmacksqualität zu ordnen.

Eine Zusammenfassung aller Süssmittel ergibt drei Klassen.

Die erste ist die der anorganischen Verbindungen, die dem „Bleizucker“ entsprechen, die „Tannica aluminosa s. dulcia“ der Pharmakologie. Physiologisch und pharmakologisch sind sie Gifte und Heilmittel. Nahrungsmittel sind die Körper der zweiten Klasse, Genussmittel die der dritten. Die beiden letzteren setzen die organischen Süssstoffe zusammen: Die stickstoffreien, fetten Süssstoffe mit offener Kohlenstoffkette, zu denen die natürlichen Süssmittel, die Zucker, gehören, und die stickstoffhaltigen, aromatischen Süss-

mittel mit geschlossener Kohlenstoffkette. Diesen entstammt ein Teil der pharmakologischen Gruppe der „Saccharina et Dulcia“, „Versüssungsmittel“, „Geschmackscorrigentia“.

Eine vollständige Zusammenfassung sämtlicher mit dem bitteren Geschmack begabter Verbindungen ist ebenfalls noch gar nicht versucht worden. Eine solche ergibt merkwürdigerweise ebenfalls drei Klassen von bitter schmeckenden Substanzen, die, seltsam genug, die innigsten Beziehungen zu den drei Klassen der Süssmittel zeigen. Die erste ist wiederum die der anorganischen Verbindungen von bitterem Geschmack, die pharmakologische Gruppe der „Amara salina“, deren Repräsentant „Bittersalz“ ist. Pharmakologisch sind sie ebenfalls nicht indifferent, sind somit auch Heilmittel. Die beiden weiteren Klassen setzen wiederum die organischen Verbindungen von bitterem Geschmack zusammen: Die stickstofffreien, fetten Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, und die stickstoffhaltigen, bitter schmeckenden Verbindungen der aromatischen Reihe.

Zu ersterer von beiden Gruppen gehören die wiederum den Süssmitteln par excellence, den Zuckern, entsprechenden und chemisch ihnen auch so nahestehenden Glykoside (*γλυκύς* süss) und die „Bitterstoffe“, welche die Chemie als besondere Gruppe von Verbindungen mit unbekannter Konstitution zusammenfasst. Sind sie auch nicht, wie die entsprechende Gruppe der Süssmittel, ebenfalls Nahrungsmittel, so regen sie doch zur Nahrungsaufnahme an und erhöhen die Esslust. Die „Amara pura“ der Pharmacie entstammen der letzten Gruppe, welche pharmakologisch höchst different, Gifte, Heilmittel und Genussmittel liefert.

Auffallend ist die ausserordentlich geringe Zahl 3 der Klassen der Geschmacksmittel, ebenso die Armut der reinen Geschmacksqualitäten, am seltsamsten dementsprechend die wahrhaft fabelhafte Feinheit des Geschmackssinnes in quantitativer Hinsicht.

In hervorragendem Masse merkwürdig sind die Leistungen unseres chemischen Sinnes, begreiflich daher seine mannigfachen Einwirkungen auf die Wissenschaften. Die moderne Physik vermag wohl die physikalischen Sinne mit Instrumenten zu ergänzen, die mitunter unseren Sinnen, dem Auge und dem Ohr noch überlegen sind. Ist es doch dem kühnen Genie gelungen, noch die Schranken zu durchbrechen, die selbst unserem ergiebigsten physikalischen Sinn, dem Sehsinn, von der Natur gesetzt sind. Ein schlagenderes Beispiel kann wohl gar nicht gedacht werden als das ist, das der Physiker mit der Entdeckung der Strahlen gegeben hat, die, selber unsichtbar, Undurchsichtiges uns sichtbar machen.

In eben demselben Masse, wie die physikalischen Werkzeuge unsere physikalischen Sinneswerkzeuge übertreffen, in demselben

Masse übertrifft umgekehrt alle chemikalischen Methoden unser unbewaffneter chemischer Sinn. Denn die in erstaunlichem Masse merkwürdigen Leistungen des Geschmackes spotten noch jeder chemischen Methode. Ersetzt uns die Physik fehlende Sinne, so ersetzt der Chemie unser chemische Sinn noch fehlende chemische Proben und Methoden. Hat die physikalische Wissenschaft die Probleme der physikalischen Sinne längst ergründet und ihre Wirkungen erhöht, so liegt es der chemischen Wissenschaft noch ob, die Prinzipien des chemischen Sinnes zu ergründen und die merkwürdigen Leistungen erst einmal einzuholen. Eine wesentliche Unterstützung in der Lösung dieser Probleme findet die Physiologie des Geschmackssinnes in der Pharmacie und Pharmakologie.

* * *

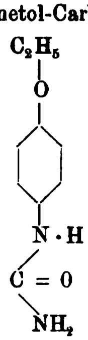
In der anschliessenden Diskussion ergaben sich noch mancherlei Ergänzungen.

Was die Frage der Intensität der Süsskraft der beiden Dulcine betrifft, welche Herr Prof. Thoms anregt, so ist allerdings das Methyl-Dulcin weniger süss schmeckend als das Dulcin. Freilich sind auch die Löslichkeitsverhältnisse nicht dieselben. Geflissentlich ist bisher von methodischen Vergleichsbestimmungen Abstand genommen. Denn da die Intensität der Geschmacksqualitäten durch die verschiedensten Bedingungen beeinflusst wird, so erweisen sich vergleichende quantitative Bestimmungen weniger fruchtbar als die qualitativen für die Frage des Zusammenhanges von Geschmack und chemischer Konstitution.

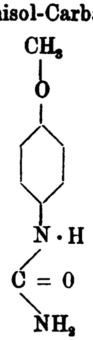
Bezüglich der Feinheit des Geschmackssinnes werden von den verschiedensten Seiten die wunderbarsten Beispiele angegeben. Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass zur Zeit, da die Kühe Kleefutter — Klee schmeckt bitter — erhalten, die Kinder die Milch verweigern.

Im Zusammenhang betrachtet, schmecken also süss:

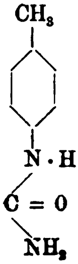
p-Phenetol-Carbamid




p-Anisol-Carbamid



Es schmeckt sogar die Verbindung süss, welcher folgende Formel zukommt:



Süss schmeckt auch der unsymmetrische a—a-Dimethylharnstoff

$$C=O \begin{cases} N \cdot (CH_3)_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

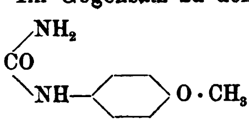
während der symmetrische a—b-Dimethylharnstoff

$$C=O \begin{cases} NH \cdot CH_3 \\ NH \cdot CH_3 \end{cases}$$

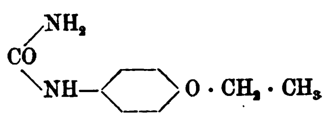
geschmacklos ist. Ebenso ist ja auch der symmetrische Di-p-Phenetolharnstoff geschmacklos:

$$C=O \begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2O_5 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

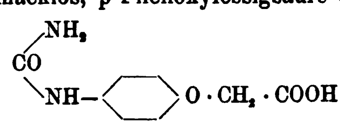
Im Gegensatz zu den Süssstoffen



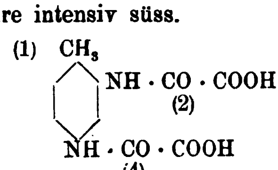
und



ist die Säure geschmacklos, p-Phenoxylessigsäure-Carbamid.



Dahingegen schmeckt das Ammoniaksalz der Toluylendioxamsäure intensiv süss.



$$= C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_3 \\ (2)\ NH \cdot CO \cdot COOH \\ (4)\ NH \cdot CO \cdot COOH \end{cases}$$

## 525. F. Eschbaum und J. Ruhemann-Berlin: Über eine Methode der approximativen Harnsäurebestimmung.

Vorläufige Mitteilung.

Vorgetragen in der Sitzung am 2. Februar 1905 von F. Eschbaum.

Der eine von uns hat bereits früher an dieser Stelle über die Methoden der Harnsäurebestimmung berichtet und die von Hopkins angegebene mit einer kleinen Modifikation für den praktischen Gebrauch empfohlen; sie ist sehr zweckmässig und wegen der Einfachheit des Prinzips den anderen Methoden vorzuziehen. Immerhin erfordert eine Bestimmung einige Stunden Arbeit und ein nicht so kleines Quantum Harn. Wir hatten nun schon vor einiger Zeit eine auf dem Hopkinsschen Prinzip beruhende Schnellbestimmung in Angriff genommen: es sollte der durch Ammoniumchlorid aus dem Harn abgeschiedene Niederschlag in einem graduierten Zylinder gemessen werden. Die Kontrolle erfolgte durch quantitative Bestimmungen nach der Wägungsmethode. Herr Ruhemann kontrollierte daneben sein Uricometer und hatte alsbald nach einer grösseren Anzahl von Analysen dieses so eingestellt, dass die Zahlen, wie ich nachdem durch besondere Analysen festgestellt habe, mit den empirisch ermittelten übereinstimmten.

Unsere neue Methode ergab dagegen so grosse Schwankungen, die durch mehrere Faktoren bedingt waren, dass wir sie schliesslich fallen liessen. Neuerdings haben wir die Versuche wieder aufgenommen und gelangten durch Beachtung der Temperatur, der Art des Schüttelns, der Menge des zugesetzten Chlorammoniums und schliesslich durch Anwendung der Zentrifuge zu so ermutigenden Ergebnissen, dass wir die Methode weiter ausarbeiten werden und zur Sicherung dieses kleinen Gebietes diese vorläufige Mitteilung anführen.

## Eingänge für die Bibliothek.

**Achner, Ad.:** Beiträge zur Kenntnis der falschen Chinarinden. Dissertation, Zürich 1904.

**Feder, Er.:** Beiträge zur Kenntnis der Basicität der Alkaloide. Dissertation, Strassburg 1904.

**Hartwich, C.:** Über einen abnormen Rhabarber. S.-A., 1904.

**Vuillemin, A.:** Beiträge zur Kenntnis der Senfsamen. Dissertation, Zürich 1904.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 38.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Protokoll der 139. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 2. März 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger“.

---

Anwesend waren 37 Mitglieder und 10 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Apt, Arends, Beckström, Blass, Budde, Dietze, Dragendorff, Eschbaum, Fendler, Finzelberg, Freund, Frömsdorf, Goeldner, Goldmann, Grohmann, Hellwig, Kayser, Kochs, Koeppen, Kraft, Lefeldt, Leuchter, Liebaldt, Nothnagel, P. Schroeder, Siedler, Skubich, Thoms, Thymen, Virchow, Vogtherr sen., Vogtherr jun., Weldert, Winter, Wolff, Wulff, Zernik; und b) als Gäste die Herren: Feldhoff, Haase, Höchert, Jonescu, Lohnstein, Lukas, Marsson, Massatsch, Reijonen, Rost.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 30 Minuten, begrüsst die anwesenden Mitglieder und Gäste und macht der Versammlung Mitteilung von dem Ableben des Herrn Dr. Rögglen, dessen Andenken die Versammlung durch Erheben von den Sitzen ehrt. In die Gesellschaft werden 4 neue Mitglieder aufgenommen. — Vorsitzender erteilt sodann das Wort Herrn Dr. med. Lohnstein zu seinem Vortrage: „Über einen neuen Apparat zur Milchfettbestimmung nebst einigen Bemerkungen zur quantitativen Feststellung des Milchzuckers“. Vortragender demonstriert das von ihm konstruierte Galaktolipometer, einen Apparat, in welchem nach Zersetzung der Milch durch Kalilauge das Fett durch Äther aufgelöst und ausgeschüttelt wird. Auf die Bestimmung des Milchzuckers und des Eiweisses eingehend, demonstriert Vortragender die von ihm ad hoc empfohlenen Methoden. An den Vortrag schliesst sich eine lange, lebhafte Debatte, an der sich die Herren Eschbaum, Virchow, Vogtherr, Wulff, Thoms, Blass und Goldmann beteiligen. — Der zweite Vortrag des Herrn Dr. Herzog fällt aus, da der Redner am Erscheinen verhindert ist; der Vortrag des Herrn Prof. Thoms wird der vorgeschrittenen Zeit wegen nur in Kürze referiert. — Schliesslich zeigt Herr Thoms die Blutprobe

eines verstorbenen Kindes, welche nach mehrwöchentlichem Aufbewahren noch vollkommen rot und flüssig ist. Die Untersuchung ergab grosse Ähnlichkeit des Blutes mit Cyanblut; aber weder dieses, noch Kohlenoxydblut lag vor.

Schluss der Sitzung 10 Uhr 30 Minuten.

Thoms, Vorsitzender. M. Vogtherr, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Helwig, Burghard, Apoth.-Bes., Berlin S., Kaiser Friedrich-Platz 2.

Lieske, Dr. P., Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, II. Assistent am Königl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.

Rühle, Dr. J., Nahrungsmittelchemiker und I. Assistent am Königl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.

Schulze, Heinrich, Apoth.-Bes., Berlin NW., Turmstrasse.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Feldhoff, August, Chemiker der Firma J. D. Riedel, Berlin N., Gerichtsstr. 12/13. — Vorgeschlagen durch Siedler und Thoms.

Grundke, Th., Apoth.-Bes., Breslau VI, Friedrich Karlstr. 25. — Vorgeschlagen durch Thoms und Goldmann

Haase, Dr. Max, Apoth.-Bes., Berlin N. 1, Kastanien-Allee 70. — Vorgeschlagen durch Freund und Vogtherr.

Liertz, H., Apoth.-Bes., Landau, Pfalz.

Uhl, J., Apoth.-Bes., Germersheim, Pfalz.
Beide vorgeschlagen durch Moser und Thoms.

---

# Mitteilungen.

## 526. Otto Appel-Dahlem b. Steglitz: Die chemischen Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und ihre Anwendung.

Vorgetragen und durch Lichtbilder erläutert in der Sitzung am 1. Dezember 1904 vom Verfasser.

Meine Herren! Der Aufforderung, in der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft einen Vortrag zu halten, gern nachkommend, habe ich als Thema das in der Überschrift genannte gewählt, weil es mir als Phytopathologen nahe liegt, Ihnen einen Einblick in die Tätigkeit dieser in neuerer Zeit rasch vorwärtsschreitenden Richtung der angewandten Botanik zu gewähren. Dabei gehe ich von der Voraussetzung aus, dass es Ihnen nicht uninteressant sein wird, die Verwendbarkeit einer Reihe von Stoffen, die Ihnen häufig durch die Hand gehen, nach einer anderen Richtung hin als der Ihnen speziell naheliegenden — der in der Human- und Veterinärmedizin — kennen zu lernen.

In seinem „Handbuch der chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten“[1]) führt Hollrung eine ganze Anzahl Stoffe verschiedenster Herkunft auf, die teilweise sich eingebürgert haben, teilweise nur vorübergehend oder ganz lokal angewendet werden. Er teilt sie ein nach ihrer Herkunft in solche aus dem Tierreich, aus dem Pflanzenreich und dem Mineralreich, wobei er zu letzterer Gruppe auch die chemischen Körper in weiterem Sinne zählt.

Von Stoffen tierischer Herkunft kommen in Betracht: Fette und Leim, von denen die Fette in Form von Emulsionen oder Seifen Verwendung gegen Ungeziefer finden. Ich darf hier gleich erwähnen, dass auch die Pflanzenfette und das Terpentinöl, sowie Paraffinöl und Petroleum in gleicher Weise benutzt werden. Von Stoffen aus dem Pflanzenreich seien hervorgehoben der Holzteer, das Insektenpulver, Tabak und Quassia. Die grösste Zahl der benutzten Mittel ist aber mineralischer bzw. chemischer Herkunft. Es kommen hauptsächlich in Frage das Wasser, Wasserstoffsuper-

1) Berlin, Paul Parey 1898. 178 Seiten.

oxyd, Salzsäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelleber, Kali- und Natronlauge, Kalk, Eisenvitriol, Kupfervitriol und andere Kupfersalze, Ammoniak, Arsen (besonders als Schweinfurter Grün), Sublimat, Cyan, Formaldehyd, Essigsäure, Petroleum, Kresol und Teer.

Auf alle Mittel einzugehen ist hier nicht der Ort, ich möchte Ihnen aber doch wenigstens die wichtigsten vorführen und daran gleich einige Bemerkungen knüpfen über die Krankheiten, bei denen sie zur Anwendung kommen. Diejenigen, die sich etwas weiter über Pflanzenkrankheiten orientieren wollen, finden in den beiden kleinen Büchern: „Pflanzenschutz“ von Sorauer und Rörig[1]) sowie „Beispiele zur mikroskopischen Untersuchung von Pflanzenkrankheiten“ von Appel[2]) das wichtigste zusammengestellt. Auch möchte ich Sie darauf hinweisen, dass die biologische Abteilung für Land- und Forstwirtschaft fortlaufend „Flugblätter“[3]) über die wichtigeren Pflanzenkrankheiten herausgibt, die es ermöglichen, sich leicht über einzelne Fragen zu unterrichten.

Beginnen wir mit dem Schwefelkohlenstoff[4]); dieser gehört zu den Mitteln, die im Pflanzenschutz ziemlich verbreitete Anwendung finden. Über den Körper selbst ist nicht viel zu sagen, da er Ihnen ja allen bekannt ist und auch für unsere Zwecke keine Prüfungen auf irgendwelche besonderen Eigenschaften vorgenommen werden. Er wird in zwei Richtungen benutzt, einmal im Kampf gegen die Reblaus und andere in der Erde oder an unterirdischen Pflanzenteilen lebenden niederen Tiere, dann aber auch gegen die schädlichen unterirdisch lebenden Nagetiere.

Da die Reblaus ein grosses Interesse beansprucht, möchte ich

---

1) Sorauer und Rörig. Pflanzenschutz. Anleitung für den praktischen Landwirt zur Erkennung und Bekämpfung der Beschädigungen der Kulturpflanzen. 3. Aufl. 201 Seiten mit 58 Textabbildungen und 7 Farbentafeln. Berlin, Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft 1904, Mk. 3.

2) Appel, Beispiele zur mikroskopischen Untersuchung von Pflanzenkrankheiten. 48 Seiten mit 53 Textfiguren. Berlin, Springer, 1904, Mk. 1,40. — Hieraus sind auch die meisten der beigegebenen Abbildungen entnommen.

3) Verlag von Parey und Springer, Berlin. Im einzelnen pro Stück 5 bzw. 10 Pfennig.

4) Eine ausführlichere Zusammenfassung findet sich in der Naturwiss. Zeitschrift für Land- und Forstwissenschaft, 1. Jahrg., Heft 6, unter dem Gesamttitel: „Über die Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffes zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen“. I. Moritz, Anwendung des Schwefelkohlenstoffes zur Bekämpfung der Reblaus und anderer pflanzenschädlicher Insekten. II. Appel, Anwendung des Schwefelkohlenstoffes zur Bekämpfung unterirdisch lebender Nagetiere.

sie Ihnen wenigstens kurz vorführen. Im Jahre 1868 wurde sie zuerst im unteren Rhônethal nachgewiesen, doch muss die Einschleppung aus ihrer Heimat Amerika weiter zurückliegen, da man schon im Anfange der sechziger Jahre Verheerungen wahrnahm, deren Ursache zunächst zwar unbekannt war, die aber wohl sicher auf die Reblaus zurückgeführt werden müssen. Seit dieser Zeit hat sich die Reblaus in unerhörter Weise ausgebreitet und wirtschaft-

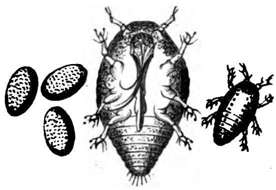


Fig. 1. Eine ausgewachsene ungeflügelte Reblaus (von der Bauchseite) mit Eiern und einem 3 Tage altem Jungen (von der Rückenseite). Vergr. 25 : 1.

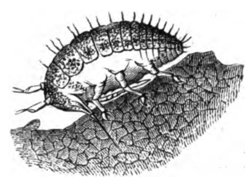


Fig. 2. Junge Reblaus, mit in das Zellgewebe der Wurzelfasern eingesenkter Saugborste.

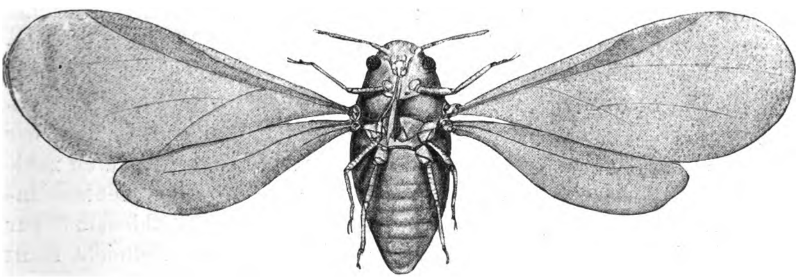


Fig. 3. Geflügelte Reblaus. Stark vergrössert. (Nach Rübsaamen.)

liche Umwälzungen hervorgerufen, wie sie weder vorher noch nachher durch eine Epidemie an Kulturpflanzen erzeugt wurden.

Das Tier hat einen sehr interessanten Lebenslauf. Aus dem Winterei ausschlüpfend, findet sich das etwa 1 *mm* lange, eiförmige, etwas plattgedrückte Tier erster Generation, das 6 Beine und 2 dreigliederige Fühler hat. Auf der Unterseite des Körpers besitzt es die Stech- oder Saugborste, die im Zustand der Ruhe dem Körper anliegt, zur Nahrungsaufnahme aber tief in das Gewebe der Rebwurzel eingesenkt wird (Fig. 1 und 2). Nach einigen Häutungen legt jedes dieser Tiere 30—50 Eier, ohne vorher befruchtet worden zu sein, und da diese Art der Vermehrung fast den ganzen Sommer hindurch anhält, kann man ermessen, welch riesige Individuenzahl dabei erzeugt wird. Später erscheinen etwas schlankere Tiere, an

deren Seiten man deutlich Flügelscheiden bemerken kann, die sogenannten Nymphen, aus denen bei der letzten Häutung die geflügelten Rebläuse hervorgehen (Fig. 3).

Von diesen geflügelten Rebläusen kann man zwei Formen unterscheiden, eine schlankere, längere und eine kürzere, dickere. Diese legen zweierlei Eier, aus deren grösseren weibliche, aus deren kleineren männliche Geschlechtstiere ausschlüpfen. Diese können keine Nahrung aufnehmen, da sie weder eine Saugborste noch einen vollkommenen Verdauungskanal haben, sie dienen also ausschliesslich der Fortpflanzung. Das befruchtete Weibchen legt das sogenannte Winterei, das kurzgestielt ist und aus dem im Frühjahr wieder ein geschlechtsloses Tier ausschlüpft. In Amerika und im südlichen Europa kommt ausser dieser an den Wurzeln wohnenden Form noch eine blattbewohnende Form vor, die auf der Unterseite der Blätter hervortretende Gallen erzeugt.

An den jungen Wurzeln veranlasst die Reblaus Anschwellungen, sogenannte Nodositäten von charakteristischer Gestalt, durch die man oft auf die Art der Erkrankung hingewiesen wird, wenn auch die Läuse nicht mehr daran sitzen; an älteren Wurzeln entstehen Knoten von verschiedenem Umfange und verschiedener Gestalt, die sogenannten Tuberositäten.

Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes gegen die Reblaus geschieht nach zwei Richtungen. Bei uns in Deutschland, wo wir fast für das ganze Gebiet noch eine gesetzlich geregelte, durch zahlreiche Organe durchgeführte Vernichtung der von der Reblaus infizierten Reben haben, benutzt man den Schwefelkohlenstoff zur Desinfektion verseuchter Weinberge. Es ist Ihnen vielleicht nicht uninteressant, den Gang dieser Arbeiten kennen zu lernen.

Während des Sommers werden die Rebgelände von Sachverständigen systematisch nach reblauskranken Stöcken abgesucht. Es geschieht dies einerseits durch sogenannte fliegende Kolonnen, die die Weinberge durchstreifen und dabei nur auf verdächtig erscheinende Stellen ihr Augenmerk richten, andererseits — und zwar hauptsächlich — durch Untersuchungskolonnen, die in einem bestimmten Turnus die Weinberge durchgehen und dabei sehr viele Weinstöcke untersuchen. Da sich junge Infektionen noch nicht durch das kranke Aussehen der Reben verraten, so ist von der sorgfältigen Ausführung der zuletzt genannten Untersuchungen besonders viel abhängig. Die zu untersuchenden Stöcke werden nun „angeschlagen“, d. h. der jedem Sachverständigen beigegebene Arbeiter legt die Wurzeln auf einer Seite des Stockes bloss und der Sachverständige untersucht unter Zuhilfenahme der Lupe die Wurzeln auf das Vorhandensein von Rebläusen. Wird auf diese

Art ein Reblausherd entdeckt, so wird zunächst seine Grösse durch Untersuchung aller Nachbarstöcke festgestellt und noch ein provisorischer Sicherheitsgürtel mit einbezogen. Dieser erweiterte Herd wird nun sofort mit Schwefelkohlenstoff desinfiziert, und zwar rechnet man 300—350 *g* auf den Quadratmeter. Die Fläche wird mit etwa 2 *l* Petroleum pro Quadratmeter überbraust, um einerseits ein Entweichen der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu verhindern, andererseits um die in den obersten Bodenschichten oder an den Rebschenkeln vorhandenen Läuse abzutöten. Ist hiermit die erste Gefahr einer Verschleppung beseitigt, so wird der Umfang des Areals, das im Interesse der Reblausbekämpfung desinfiziert werden muss, endgültig festgestellt und die Genehmigung zu dieser Arbeit, deren Erteilung der Provinzialoberbehörde zusteht, eingeholt. Sobald die Erlaubnis erteilt ist, werden auf der ganzen Fläche sämtliche Reben abgeschnitten, mit den Pfählen auf dem Herdterrain aufgeschichtet und verbrannt. Dann wird der Boden mit etwa 300 *g* Schwefelkohlenstoff pro Quadratmeter beschickt und mit Petroleum überbraust. Nach einiger Zeit werden die im Boden befindlichen Wurzeln sorgfältig ausgegraben und verbrannt und hierauf der Boden nochmals mit Schwefelkohlenstoff und Petroleum in der vorhin angegebenen Menge behandelt.

Die Einbringung des Schwefelkohlenstoffes wird in der Weise bewerkstelligt, dass mit Pfahleisen Löcher von etwa 10—25 *cm* Tiefe gestossen werden, die nach Eingiessen des Schwefelkohlenstoffes zugetreten werden. Kleine Abweichungen von diesem Verfahren geschehen je nach den örtlichen Verhältnissen.

Welche Massen von Schwefelkohlenstoff hierbei Verwendung finden, mag Ihnen daraus hervorgehen, dass z. B. im Jahre 1902 allein in Preussen 222 225 *qm* in dieser Weise behandelt worden sind.

In ähnlicher Weise kann der Schwefelkohlenstoff auch gegen andere Schädlinge, wie Engerlinge und verschiedene andere im Boden lebende Larven Verwendung finden, doch hat er sich in dieser Richtung noch nicht allgemein einführen können.

Die andere Art der Verwendung des Schwefelkohlenstoffes im Kampfe gegen die Reblaus beruht darauf, dass man dem Boden nur soviel zuführt, als die Pflanzen noch ohne Schädigung zu ertragen vermögen. Dabei erreicht man zwar nicht, dass die Reblaus völlig vernichtet wird, wohl aber werden immer soviel abgetötet, dass ihre schädliche Einwirkung auf den Weinstock nicht mehr allzu gross ist. Obgleich dabei auf den Quadratmeter nur etwa 25 *g* zur Anwendung kommen, ist dies Verfahren doch sehr teuer, da es alljährlich wiederholt werden muss. Solange man noch mit der Ausrottung der Reblaus rechnen kann, wird das erste Verfahren durchgeführt, das

zweite kann bei der Aufgabe des Vernichtungskampfes wegen seines Preises nur bei sehr wertvollen Lagen zur Anwendung kommen.

Neben dem Schwefelkohlenstoff hat man auch versuchsweise, besonders in Frankreich, das Kaliumsulfokarbonat angewandt, das sich im Boden in kohlensaures Kali und Schwefelkohlenstoff zersetzt; doch haften dieser Methode verschiedene Mängel an.

Bei der Bekämpfung der Reblaus, der Insektenlarven usw. kommt es darauf an, den Boden möglichst gleichmässig mit Schwefelkohlenstoffgas zu durchsetzen; bei der Anwendung gegen unterirdisch lebende Nagetiere ist dies natürlich nicht möglich, aber auch nicht notwendig, denn es handelt sich hier um eine Vernichtung einzelner Individuen, deren Aufenthaltsort bekannt ist. Am ausführlichsten ist in dieser Beziehung die Bekämpfung des Kaninchens untersucht[1]), und will ich daher dieses als Beispiel nehmen. Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes geschieht in der Weise, dass man zunächst die Eingänge zu den Höhlen der Tiere aufsucht, was am besten bei Schneebedeckung geschieht, da dann nur die bewohnten Baue geöffnet sind und auch die Fährten die Auffindung erleichtern. Dann werden 30 *ccm* Schwefelkohlenstoff auf ein Stück Sackzeug gegossen, dieses in den Bau eingeschoben und die Öffnung mit einer Schaufel voll Schnee (oder Erde) verschlossen. Diese Manipulation ist für jede offene Röhre eines Kaninchenbaues in Anwendung zu bringen. Da aber ein Abmessen die Arbeit zu sehr verzögern würde, nimmt man Zeugstücke von einer Grösse, die einer Aufnahme der gewünschten Schwefelkohlenstoffmenge entspricht und begiesst diese dann einfach, bis sie sich vollgesaugt haben. Der Schwefelkohlenstoff verdunstet ziemlich rasch und füllt den Bau mit Gas an, die Tiere werden dadurch aber nicht beunruhigt, sie scheinen vielmehr ohne Schmerzen einzuschlafen; wenigstens wurden bei den zahlreichen Versuchen die Kaninchen an den verschiedensten Stellen des Baues gefunden, ohne dass ihnen ein Todeskampf anzumerken gewesen wäre.

Ganz ebenso, wie zur Vertilgung der Kaninchen, wendet man auch den Schwefelkohlenstoff gegen die Hamster und Ziesel[2]) an,

---

1) Appel und Jacobi, Die Bekämpfung der Kaninchenplage. Flugbl. 7 der biol. Abt. am Kaiserl. Gesundheitsamt, sowie Jacobi und Appel, Beobachtungen und Erfahrungen über die Kaninchenplage und ihre Bekämpfung. Arbeiten der biol. Abt. am K. G. A. Bd. II, Heft 4. Beides im Verlage von Parey und Springer, Berlin.

2) Vgl. Jacobi, Die Bekämpfung der Hamsterplage. Flugbl. 10 der biol. Abt. am K. G. A. und Jacobi, Der Ziesel in Deutschland. Arb. aus der biol. Abt. am K. G. A. Bd. II, Heft 4.

nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der für jeden Bau zu benutzenden Flüssigkeit etwa halb so gross ist.

Auch die Feldmäuse sind der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zugänglich.[1]) Die für diese Nager verwendete Menge beträgt etwa 5 *ccm* auf ein Mäuseloch, da aber hier ein Einbringen der Flüssigkeit auf einem Vehikel zu umständlich sein würde, sind verschiedene Apparate konstruiert worden, mit denen ein Abmessen und Einlassen leicht ausgeführt werden kann.

Die Anwendbarkeit gegen Ratten in Gebäuden hängt ganz davon ab, wieweit die Feuergefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs eine solche zulässt. Empfindlich sind natürlich auch die Ratten gegen die Dämpfe, aber dies darf doch nie zur Anwendung verlocken, wenn irgend eine Explosionsmöglichkeit vorliegt.

An dieser Stelle mag auch auf die schweflige Säure hingewiesen werden, in der man einmal einen gefahrlosen Ersatz für den Schwefelkohlenstoff zu finden hoffte. Es war vor allem das „Pictolin", ein Gemisch von flüssiger Kohlensäure und schwefliger Säure, das probeweise gegen Kaninchen angewendet wurde.[2]) Diese Flüssigkeit kommt in Stahlbomben in den Handel und kann bei gewöhnlicher Temperatur auf Flaschen abgelassen werden. Aus diesen Flaschen steigt es dann, ähnlich wie das kohlensaure Wasser aus einem Syphon, durch ein Steigerohr heraus und wird durch einen angesetzten Schlauch in die Baue geleitet. Einzuwenden ist gegen seine Anwendung, dass es nicht so intensiv wirkt wie Schwefelkohlenstoff, dass es relativ teuer — man muss immerhin etwa 100 *ccm* auf ein Loch rechnen - und umständlich anzuwenden ist, und vor allem, dass es in einer unangenehmen Art auf die Insassen der Baue wirkt. Die Tiere geraten in ein Exzitationsstadium, in dem sie Erstickungsanfälle bekommen und sich bemühen, aus dem Baue zu flüchten; ausserdem ätzt die schweflige Säure die Hornhaut des Auges an, so dass vielfach noch bei Lebzeiten Erblindung eintritt.

Aus diesen Gründen ist eine Anwendung des Pictolin im allgemeinen nicht empfehlenswert, immerhin kann es unter besonderen Verhältnissen, bei denen Schwefelkohlenstoff wegen seiner Feuergefährlichkeit ausgeschlossen ist, Verwendung finden, nur muss man dann in Rücksicht auf einen schnellen Tod der Tiere genügend grosse Quantitäten in die Baue einbringen.

Vereinzelt wird auch empfohlen, den Schwefelkohlenstoff nach dem Einbringen zu entzünden. Dabei entsteht ebenfalls schweflige Säure; ob nun diese ebensowenig günstig wirkt, wie die flüssig

---

1) Rörig und Appel, Die Bekämpfung der Feldmäuse. Flugblatt 13.
2) Jacobi und Appel l. c.

eingebrachte, oder ob die plötzliche Entwicklung die Wirkung erhöht, ist noch nicht näher untersucht.

Ausschliesslich als Mittel gegen schädliche Insekten hat sich das Petroleum eingebürgert.

Unvermischt wird es in der Reblausbekämpfung angewandt, und zwar in der Weise, dass die Reblausherde nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff mit Petroleum überbraust werden. Man rechnet dabei 2 *l* auf 1 *qm* Fläche[1]). Im übrigen kommt es mit den verschiedensten Stoffen vermischt zur Anwendung; mit Sand, Erde, Kalkmilch, saurer Milch, Wasser, vor allem aber mit Seife und Wasser. Die Vorschriften zu einer solchen Petroleumseifenemulsion sind sehr zahlreich. Hollrung[2]) empfiehlt folgendes Rezept besonders:

125 *g* Seife werden geschnitzelt, am Abend mit $^1/_2$ *l* Wasser eingeweicht, am nächsten Tage in der Siedehitze gelöst, vom Feuer entfernt und mit 2 *l* Petroleum von Stubenwärme versetzt. Hierauf wird das Gemisch mit einer Blumenspritze so lange durchgespritzt, bis eine gleichmässige Flüssigkeit entstanden ist. Inzwischen wird der Rest von $^1/_2$ *l* Wasser zum Sieden gebracht und der vollständig verbutterten Masse zugesetzt, worauf durch nochmaliges Durcheinanderspritzen ein erneutes Mischen der Petroleumverseifung stattzufinden hat. Ein Zusatz von Petroleum unter 18—20 ° C. erschwert die Verbutterung ungemein.

Unverdünnt wird diese Petroleumseifenlösung nur bei Bäumen während des Winters angewandt, während der Vegetationszeit benutzt man meist 2—3 prozentige Verdünnungen. Beim Herstellen dieser Verdünnungen ist darauf zu achten, dass hartes Wasser leicht eine Seifenabscheidung bewirkt, man muss also Regenwasser oder mit etwas Soda versetztes Wasser nehmen.

Neuerdings kommen flüssige Petroleumseifen in den Handel, die sich in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen lassen und eine Emulsion ergeben, die monatelang haltbar ist. Dadurch wird die Anwendung des Petroleums natürlich wesentlich erleichtert.

Petroleumbrühe gilt als Mittel gegen Raupen, Maden und Läuse der verschiedensten Art.

Die Blausäure hat sich, wie andere stark wirkende Gifte, bei uns bis jetzt noch nicht eingebürgert, und man wird wohl auch in Zukunft wegen der damit verbundenen Gefahr kaum zur Anwendung derselben übergehen. Da sie aber in Amerika viel gebraucht wird gegen die auch bei uns vielgenannte San Joséschildlaus und die

1) Neuerdings werden Versuche gemacht, das Petroleum durch das wirksamere und billigere Kresolwasser zu ersetzen.

2) l. c. S. 144.

Form der Anwendung eine recht interessante ist, so will ich wenigstens kurz darauf eingehen.

Die San Josélaus = Aspidiotus perniciosus Comst. gehört zu den grössten Schädigern des amerikanischen Obstbaues, und da sie nicht nur an den Stämmen und Zweigen, sondern auch auf den Früchten oft massenhaft vorkommt, so ist die Einfuhr amerikanischen Obstes abhängig gemacht von einer an den Hafenplätzen ausgeführten Prüfung. Sendungen, die San Joséläuse enthalten, werden von der

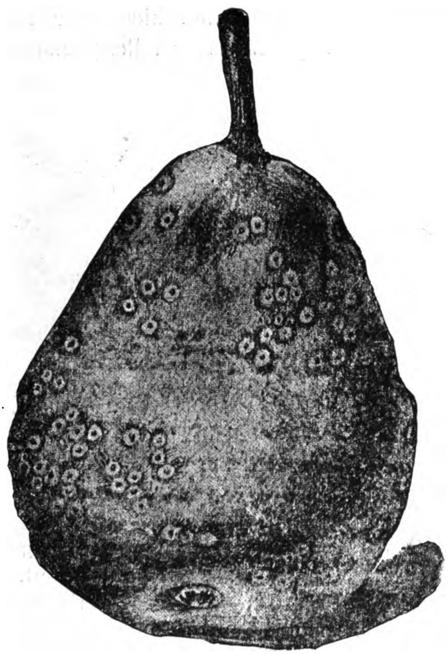


Fig. 4. Von San Joséschildlaus befallene Birne. Natürliche Grösse. (Nach Denkschrift des Kaiserl. Gesundheitsamtes über die San Joséschildlaus.)

Einfuhr ausgeschlossen. Das Aussehen einer mit San Joséläusen besetzten Birne veranschaulicht Ihnen Fig. 4.

Die Laus, die zu den gedeckten Schildläusen gehört, hat verschiedene Generationen. Im Frühjahr findet man an den Zweigen fast völlig entwickelte Weibchen, die im Schutze ihres Schildes überwintert haben. Ende Mai sind sie ausgewachsen und gebären nunmehr etwa vier Wochen lang lebendige Junge. Diese Jungen (Larven) laufen kurze Zeit umher, saugen sich dann in der Nähe des Muttertieres fest und schwitzen eine wachsartige Masse aus,

die zu dem Schild erhärtet. Während zuerst Geschlechter nicht erkennbar waren, werden diese nach der nun folgenden Häutung ausgebildet.

Männchen und Weibchen häuten sich noch zweimal; das Männchen verändert dabei seine Gestalt und wird geflügelt (Fig. 6), das Weibchen wächst heran, ohne im wesentlichen sich zu verändern; am 30. Tage nach der Geburt ist es ausgewachsen (Fig. 7).

Auch bei uns gibt es verschiedene Schildläuse, die in ihrem Entwicklungsgange ähnlich sind und unter denen sich Schädlinge der Obstbäume finden. Die Unterschiede der nahe verwandten Arten sind nur mikroskopisch festzustellen, und zwar liegen die-

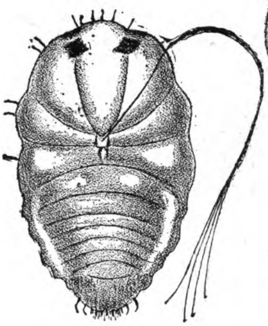


Fig. 5. Männchen der San José-schildlaus nach der ersten Häutung. Stark vergrössert. (Nach Denkschr. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes.)

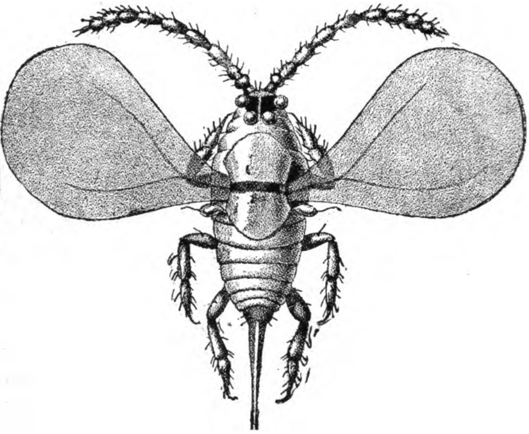


Fig. 6. Geflügeltes Männchen. Stark vergrössert. (Nach Denkschr. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes.)

selben in der Verschiedenheit des letzten Körperabschnittes der erwachsenen Weibchen, bei denen die sehr charakteristischen „gefransten Platten“ sowie die Bauchdrüsen (Filièren) bei den einzelnen Arten verschieden auftreten.[1]) Unsere einheimischen Arten sind jedoch alle bei weitem nicht so schädlich wie die San Josélaus.

Die Bekämpfungsmethode mit Cyan, die ausserordentlich interessant ist und in Amerika sehr viel angewandt wird, besteht in folgendem:

---

1) Näheres findet sich in: Frank und Krüger, Schildlausbuch. Berlin, Paul Parey.

Die mit Joséläusen besetzten Bäume werden mit grossen Hüllen aus imprägniertem Segeltuch umgeben, wie Ihnen das die Fig. 8 zeigt[1]). Dazu werden Masten aufgerichtet, die die Bäume überragen, und an diesen werden die Tücher so befestigt, dass die Bäume allseitig eingehüllt sind. Die unteren Enden der Tücher werden mit Sand oder Erde belegt, damit auch hier der Abschluss möglichst vollkommen ist. In diesem völlig geschlossenen Raume wird nun in ein Gefäss mit Wasser Cyankali eingetragen und dann Schwefelsäure zugesetzt. Die Menge der Substanzen schwankt natürlich nach der Grösse des Baumes; für einen etwa 4 *m* hohen Baum mit einem Kronendurchmesser von 3 *m* wird genommen: 300 *g* Wasser, 150 *g* Cyankali und 150 *g* Schwefelsäure.

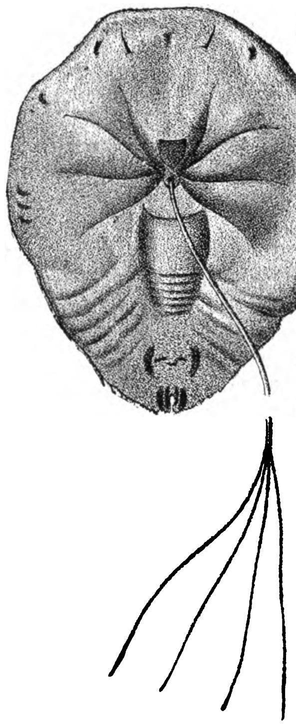


Fig. 7. Weibchen nach der zweiten Häutung. Vom Saugrüssel ist die Mitte weggelassen. Stark vergrössert. (Nach Denkschr. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.)

Da Wärme und Licht die entstehende Blausäure leicht zersetzen, wird die Räucherung gewöhnlich an Tagen mit bedecktem Himmel oder des Abends vorgenommen. Die Arbeit, die immer mit einer gewissen Gefahr verbunden ist, wird von Leuten ausgeführt, die diese Tätigkeit als Gewerbe betreiben und daher kommt es wohl, dass man kaum einmal von einem Unfalle etwas hört.

In Amerika ist man ja im allgemeinen weniger ängstlich mit der Anwendung von Giften im Pflanzenschutze, wie bei uns, was sich auch in der vielfachen Anwendung von Arsenpräparaten, unter denen das Schweinfurter Grün eine besondere Rolle spielt, gegen tierische Feinde zu erkennen gibt.

Das Kupfer kommt fast ausschliesslich als Fungicid in Anwendung; als solches spielt es aber eine ganz hervorragende Rolle. Dass es selbst noch in minimalsten Mengen auf pflanzliche Or-

1) Das Klischee verdanken wir dem Entgegenkommen der Illustrierten landwirtschaftlichen Zeitung, Berlin.

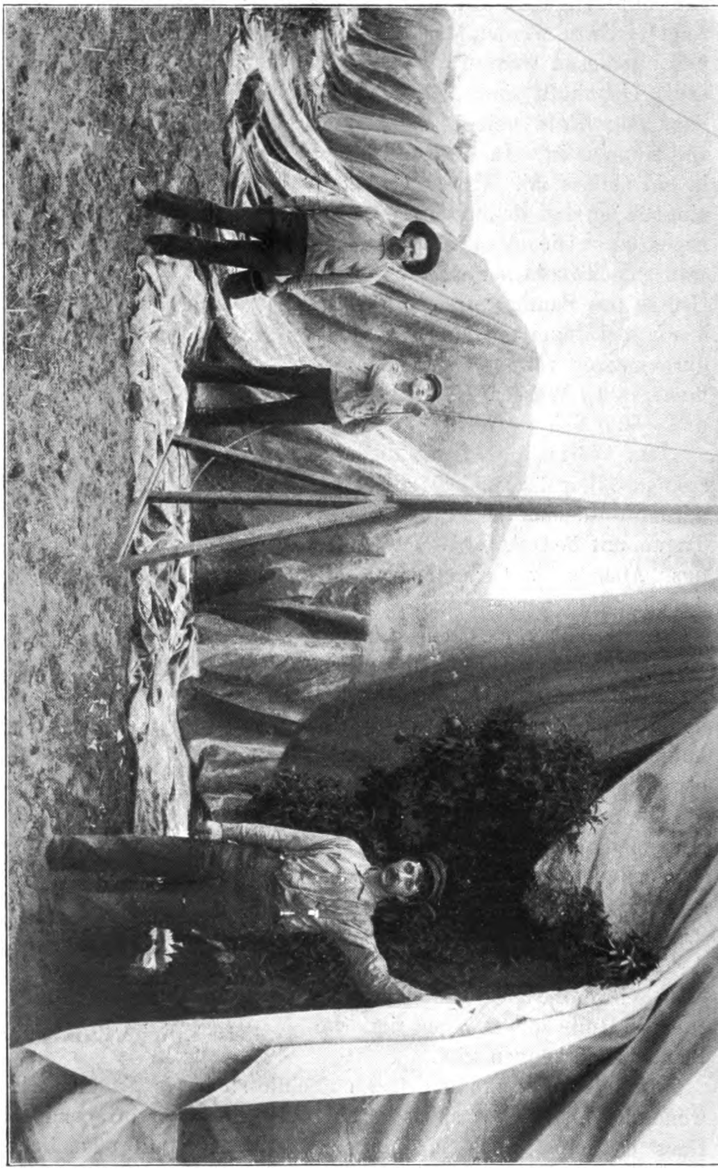


Fig. 8. Behandlung von Freilandbäumen mit Cyan zur Bekämpfung der San Joséläus.
(Nach Yearbook of the Departement of Agriculture 1896.)

ganismen wirkt, ist nicht nur den Pathologen bekannt, sondern auch die Physiologen kennen diese Eigenschaft, besonders durch die nachgelassene Arbeit Nägeli's über die oligodynamische Wirkung des Kupfers, in der gezeigt wird, dass selbst so kleine Kupfermengen, wie sie sich durch das Stehen des Leitungswassers im Messinghahne lösen, genügen, um Algen abzutöten.

Die Form, in der das Kupfer im allgemeinen zur Anwendung gelangt, ist das Kupfervitriol, dessen Lösung entweder ohne Zusatz, oder mit Alkalien neutralisiert, benutzt wird. Da die Verunreinigungen des rohen Salzes nicht ungünstig wirken, wird dies gebraucht, und eine Prüfung findet nur darauf statt, ob der Kupfergehalt dem Preise entspricht. Es sind nämlich auch schon Gemische, die grosse Mengen Eisenvitriol enthielten, in den Handel gebracht worden, und auch sonst trifft man ab und zu Zusätze, die den Kupfergehalt wesentlich herabsetzen, ohne dass sich dies in der Bezeichnung des Präparates oder in dem Preise ausdrückte. Die reine Lösung des Kupfervitriols kommt nur zur Anwendung zur Bespritzung oder Bestreichung von Bäumen und Sträuchern im winterlichen Zustande, da das Laub sehr empfindlich gegen diese Salzlösung ist.

Weit mehr wird die Kupfervitriollösung unter Zusatz von Alkalien gebraucht. Unter dem Namen Kupferkalk- oder Bordeaux-, auch Bordelaiser Brühe ist eine Mischung von Kupfervitriollösung und Kalkmilch im Gebrauch. Die Mischung wird hergestellt, indem man zunächst getrennt voneinander eine Lösung von 2 *kg* Kupfersulfat in 50 *l* Wasser herstellt und andererseits 2 *kg* gebrannten Kalk zunächst löscht und dann mit Wasser bis zu 50 *l* verdünnt; hierauf werden die beiden Flüssigkeiten gleichzeitig und gleichmässig in ein drittes Gefäss zusammengegossen. Die so dargestellte Brühe ist schön dunkelblau und besteht aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk und einem sehr fein verteilten Niederschlag von Kupferhydroxyd. Wird die Mischung in anderer Weise vorgenommen, so entstehen nebenher leicht noch verschiedene andere, bisher noch nicht genauer bekannte Kupferverbindungen, die unter Umständen eine schädigende Wirkung auf die Blätter bewirken. Eine richtig hergestellte Brühe muss Kurkumapapier bräunen, rotes Lackmuspapier bläuen. Das Absetzen des Niederschlages muss langsam vor sich gehen und die darüber stehende Flüssigkeitsschicht muss wasserhell, nicht blau oder grünlich sein. An der Luft bedeckt sich die Brühe allmählich mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk. Für manche Zwecke wird die Brühe noch mehr verdünnt.

Ausser dieser Kupferkalkbrühe kommt auch Kupfersoda oder Kupferammoniakbrühe zur Verwendung.

Verteilt wird die Bordeauxbrühe mit Spritzapparaten, von denen es zahlreiche Konstruktionen gibt. Dieselben sind tragbar (Fig. 9 und 10) und die Flüssigkeit wird entweder durch eine einfach zu handhabende Pumpe während des Bespritzens herausgepresst, oder es wird erst Luft (bis zu 2 Atmosphären) eingepumpt und die Entleerung erfolgt dann unter dem Einflusse dieses Druckes, so dass der die Spritze anwendende Arbeiter seine ganze Aufmerksamkeit auf die gleich-

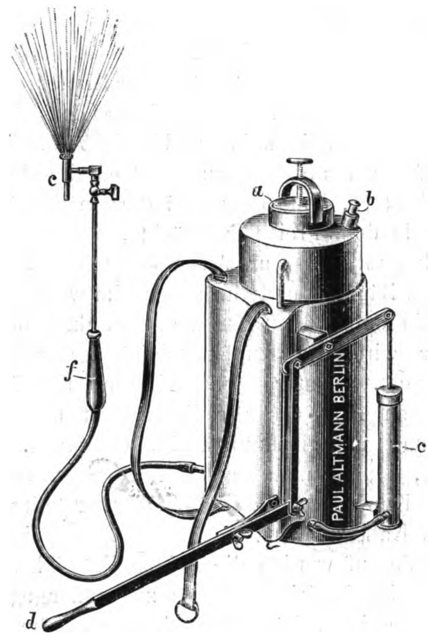



Fig. 9. Tragbare Spritze zum Verteilen von Kupferkalkbrühe.
*a* ist die mit Schraubenverschluss versehene Füllöffnung, *b* ein Sicherheitsventil, *c* eine Luftpumpe, *d* der Pumpenhebel, *e* der Verteiler, *f* die Handhabe[1]).

mässige Verteilung der Flüssigkeit richten kann. Ein System mag noch erwähnt werden, bei dem ein Kupferbrausesalz in die Spritze eingebracht wird und die Entleerung unter dem Drucke der sich entwickelnden Kohlensäure geschieht.

Die so aufgespritzte Flüssigkeit hinterlässt einen sehr gut haftenden Niederschlag von in Wasser unlöslichen Kupfersalzen, der einerseits auf eine Anzahl von Pilzen giftig wirkt, andererseits dazu beiträgt, die Pflanze länger grün zu erhalten.

---

1) Das Klischee verdanken wir der Firma P. Altmann, Berlin.

Die Wirkung auf die Pilze wird, wie neuerdings Ruhland[1]) genauer nachgewiesen hat, dadurch hervorgerufen, dass eine Anzahl von Pilzen Stoffe ausscheidet, die das niedergeschlagene Kupferhydroxyd in Lösung bringen und in sich aufnehmen. Dabei gehen sie selbst zugrunde.

Die Wirkung auf die bespritzte Pflanze ist noch nicht genau festgestellt und gerade in letzter Zeit sind hierüber verschiedene Ansichten laut geworden. Aderhold misst dem in den Kupfersalzen stets wenigstens in Spuren vorhandenem Eisen die Hauptrolle zu. Ruhland[2]) weist nach, dass die höheren Pflanzen



Fig. 10. Vorführung der nebenstehend (Fig. 9) abgebildeten Spritze in einem Kiefernsaatkamp. (Nach v. Tubeuf.)

kein lösendes Exkret abscheiden, geht aber nicht weiter auf die Art der Wirkung ein. Schander[3]) dagegen hält den Einfluss des Kupfers im wesentlichen für eine Schattenwirkung, unter der ein stärkeres Ergrünen der betroffenen Pflanzenteile stattfindet. Ewert[4]) endlich weist nach, dass das Kupfer ausserordentlich in-

1) Ruhland, Zur Kenntnis der Wirkung des unlöslichen basischen Kupfers auf Pflanzen mit Rücksicht auf die sogenannte Bordeauxbrühe. Arb. der biol. Abt. am Kaiserl. Gesundheitsamte. Bd. IV, Heft 2, 1904. Berlin, Parey und Springer.

2) l. c.

3) Schander. Landwirtschaftliche Jahrbücher, 1904.

4) Ewert, Eine chemisch-physiologische Methode, 0,000 000 51 *mgr* Kupfersulfat in einer Verdünnung von 1 : 30 000 000 nachzuweisen, und die Bedeutung derselben für die Pflanzenphysiologie und Pflanzenpathologie. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten. Bd. XIV, 1904, S. 133 ff.

tensiv auf Enzyme wirkt, und glaubt daher, dass die Kupferwirkung auf höhere Pflanzen nur eine scheinbar günstige ist. Er hält deshalb das längere Grünbleiben der Pflanzen für die Folge einer Hemmung des Stoffwechsels. Die Wirksamkeit des Kupfers ist hiernach eine ganz ausserordentliche; es gelang Ewert nämlich, nachzuweisen, dass Kupfersulfat noch in einer Verdünnung von 1 : 30 000 000 die Diastase zerstört. Der Nachweis wurde in der Weise geführt, dass Stärke mit Diastase zusammengebracht ohne Kupferzusatz regelmässig in Zucker und Kohlensäure verwandelt wird, nach einem Kupferzusatz in dem oben erwähnten Verhältnis aber unberührt bleibt, was mit der Jodprobe leicht erkennbar ist.

Auf die zahlreichen Versuche einzugehen, die gemacht worden sind, die Wirkung der Kupferkalkbrühe zu erhöhen oder das Kupfersulfat durch ein anderes Kupferpräparat zu ersetzen, würde hier zu weit führen. Wir wollen uns daher den Krankheiten zuwenden, die durch Bespritzen der kranken Organe mit der Bordeauxbrühe zu heilen sind.

Es ist unser edelstes Kulturgewächs, der Wein, bei dem das Kupfer als Bespritzungsmittel am meisten in Anwendung kommt. Die Krankheit, der man damit zu Leibe rückt, ist die sogenannte Blattfallkrankheit oder der falsche Mehltau[1]), hervorgerufen durch Plasmopara viticola. Äusserlich erkennt man einen Plasmoparabefall an den meist auf der Blattunterseite hervortretenden weissen, glänzenden Schimmelflecken, die aus Pilzrasen bestehen. Die Blattsubstanz wird unter diesen Flecken abgetötet und erscheint gelblich bis braun verfärbt. Da die Krankheit bei günstiger Witterung in ihrer Entwicklung rasch fortschreitet, verlieren die Weinreben oft sehr frühzeitig ihre Blätter, was natürlich auf das Ausreifen und die Süsse der Trauben nicht ohne Einfluss bleibt. Der Pilz dieser Krankheit ist eine echte Peronosporee, er wuchert mit seinem Mycel im Blattgewebe und sendet aus den Spaltöffnungen der Blätter seine Konidienträger hervor, die eine grosse Anzahl Konidien abschnüren; ausserdem bilden sich im Gewebe selbst gegen den Herbst zu Oosporen, die erst im Frühjahr durch das Verrotten der Blätter frei werden und die Neuinfektion des jungen Laubes bewirken. Die Bespritzung geht darauf aus, die Blätter zu schützen, indem sie die Sporen und die Konidien am Auskeimen hindert bezw. die Keime zerstört, ehe sie in das Blattgewebe eingedrungen sind. Das Bespritzen muss daher schon bald geschehen und mehrmals wiederholt werden.

1) Es ist hier absichtlich „Mehltau“ und nicht wie in den offiziellen Wörterbüchern „Meltau“ geschrieben, da die Bezeichnung dieser Krankheiten sicher nicht von mel—Honig, sondern von Mehl abgeleitet ist, wegen des mehlig bestäubten Aussehens, das solche Pflanzen haben.

Weit weniger allgemein ist diese Bekämpfungsart noch eingeführt gegen eine nahe Verwandte der Plasmopara, nämlich die Phytophthora infestans. Dieser Pilz tritt in feuchteren Lagen häufig, in feuchten Jahren fast überall auf den Kartoffelpflanzen auf. Die Blätter bekommen zunächst braune Flecke, die meist einen weisslichen Saum von Konidienträgern des Pilzes haben. Die Blätter werden rasch ganz braun und die grünen Teile der Kartoffelpflanze geben ein zu einer Zeit, zu der die Knollen noch der assimilatorischen Tätigkeit der oberirdischen Pflanzenteile bedurft hätten. (Fig. 11.)



Fig. 11. Durch Phytophthora infestans erkrankte und absterbende Kartoffelpflanze. Orig.-Phot.

Aus dem im Zellgewebe wuchernden Mycel entstehen die aus den Spaltöffnungen herauswachsenden Konidienträger, an denen die Konidien oder, wie sie hier auch heissen, die Sporangien abgeschnürt werden (Fig. 12). Kommen die Sporangien in Wasser, so platzen sie und aus ihnen schlüpfen mit Cilien versehene Schwärmsporen aus, die sich zunächst lebhaft bewegen, dann aber bald zur Ruhe kommen und keimen. Hieraus erklärt es sich, dass bei feuchtwarmem Wetter die Verbreitung der Krankheit oft so rapide Fortschritte macht. Oosporen sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. — Kommen die sich entwickelnden Sporen in den Boden, was besonders bei häufigerem Regen der Fall ist, so können auch die Knollen infiziert werden. Man spricht dann von einer Trockenfäule, und diese besteht darin, dass die Kartoffeln von aussen

her gelb bis braunfleckig werden und nach und nach mumifizieren; übrigens treten gewöhnlich zu dieser Art der Fäulnis noch Bakterien oder Fusarium hinzu, die noch rascher als die Phytophthora die Kartoffel zu zerstören vermögen.

Auch der Waldbau liefert ein Beispiel für die Wirksamkeit der Kupferbespritzung in der Bekämpfung der durch den Pilz Lophodermium Pinastri hervorgerufenen Schütte der Kiefer[1]). Diese Krankheit äussert sich darin, dass die Nadeln der jungen Kiefern oft sämtlich abfallen, so dass die Stämmchen ihrer Assimilations-



Fig. 12. Phytophthorakrankheit der Kartoffel. Links unten ein von der Krankheit befallenes Kartoffelblatt; rechts ein Querschnitt durch den Rand einer kranken Stelle, aus der die bäumchenartigen Sporangienträger mit den Sporangien hervorkommen; links oben Schwärmsporen. (Nach Sorauer.)

organe beraubt sind. Wenn sie dann auch wieder austreiben, so sind sie doch geschwächt und ein neues Auftreten der Schütte bringt gewöhnlich einen grossen Teil der Pflanzen zum Absterben. Als Ursache ist der oben genannte Pilz anzusehen, der im Innern der Nadeln sein Mycel ausbreitet und auf der Aussenseite seine

1) Vergl. v. Tubeuf, Die Schüttekrankheit der Kiefer und ihre Bekämpfung. (Das beim Vortrage gegebene farbige Bild liess sich leider schwarz nicht genügend wiedergeben). Flugbl. Nr. 8.

Fortpflanzungsorgane in Form von länglichen schwarzen Schlauchfrüchten entwickelt. Diese Schlauchfrüchte sind so eingerichtet, dass sie sich bei feuchter Luft öffnen und die Sporen herausschleudern. Im allgemeinen ist die Schütte eine Jugendkrankheit der Kiefer, aber es kommen auch Fälle vor, in denen ältere Bäume einen grossen Teil ihrer Nadeln durch Lophodermium Pinastri verlieren.

Das Bespritzen mit Bordeauxbrühe geschieht am besten zwei- bis dreimal und zwar August bis September.

Als Beispiel aus dem Gebiete des Obstbaues möchte ich Ihnen

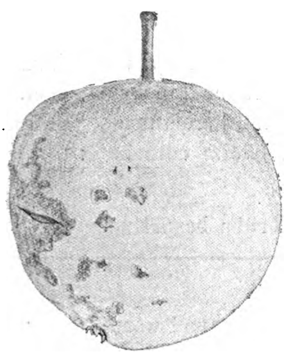
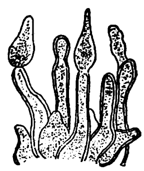
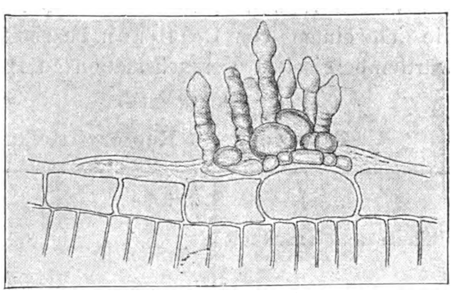


Fig. 13. Fusicladium dendriticum. Schorfiger Apfel. (Nach Apppel.)



a



b

Fig. 14. Konidien von Fusicladium dendriticum. *a* Von der Schale eines Apfels abgekratzt (nach Sorauer); *b* Schnitt durch einen Blattfleck (nach Appel).

die Schorfkrankheit der Äpfel und Birnen und ihre Behandlung mit Bordeauxbrühe kurz vorführen[1]). Ihnen allen sind diese Schorf- oder Grindflecke bekannt, die manchmal so ausgedehnt sind, dass die Früchte missgestaltet und rissig werden (Fig. 13). Diese Erscheinung wird hervorgerufen durch zwei nahe verwandte Pilze, die auch gleichzeitig Blattflecke erzeugen; auf dem Apfel ist es Fusicladium dendriticum, auf der Birne Fusicladium pyrinum.

1) Vergl. Aderhold, Aufforderung zum allgemeinen Kampf gegen die Fusicladium- oder sog. Schorfkrankheit des Kernobstes. Flugbl. Nr. 1.

Das Mycel dieser Pilze verbreitet sich nur in den äussersten Zellschichten und entsendet nach aussen dicke Konidienträger, die an ihrer Spitze die unregelmässig verkehrt-birnförmigen, ein- bis zweizelligen bräunlichen Konidien abschnüren. Die Flecke kommen in der Weise zustande, dass das Fruchtfleisch gegen das eindringende Mycel durch eine Korkschicht geschützt wird. Das Fusicladium pyrinum geht auch auf die Zweige über, worauf bei der Bekämpfung des Birnschorfes zu achten ist; beide Arten überwintern aber auch durch Schlauchfrüchte, die sich auf den abgefallenen Blättern entwickeln.

Eine Bespritzung mit Kupfervitriolkalkbrühe wird sich überall da lohnen, wo es sich um die Produktion von feinem Tafelobst handelt; aber wenn irgend möglich, sollte man auch sonst die Bekämpfung durchführen, da infizierte Bäume allgemein als Ausgangspunkte für die Erkrankung der in der Nachbarschaft stehenden Pflanzen angesehen werden müssen.

Gegen wie viele andere Krankheiten noch die Kupferbespritzung mit Vorteil verwendet werden kann, zeigt Ihnen folgende Tabelle, die ich einem von Dr. Braun bearbeiteten Flugblatte der Königl. württembergischen Versuchsstation zu Hohenheim entnehme:

**Es werden mit Kupfervitriolkalkbrühe bespritzt:**

| Pflanze und Krankheit | Stärke der Brühe pCt. | Wie oft und wann? |
|---|---|---|
| Apfelbaum: | | |
| 1. Schorf . . . . . . | 2 | I. Kurz vor der Blüte. |
| | 1 | II. Wenn die Früchte erbsengross sind. |
| | 1 | III. 2–3 Wochen nach der II. Bespritzung. |
| 2. Weissfleckigkeit . . | . | Wie Schorf des Apfelbaumes. |
| Aprikose: | | |
| 1. Dürrfleckenkrankheit | . | Wie Kräuselkrankheit des Pfirsich. |
| 2. Rost . . . . . . . . | . | |
| Birnbaum: | | |
| 1. Blattbräune . . . . | | Wie Schorf des Apfelbaumes. |
| 2. Graufleckigkeit . . | . | |
| 3. Schorf . . . . . . | | |
| 4. Weissfleckigkeit . . | | |

| Pflanze und Krankheit | Stärke der Brühe pCt. | Wie oft und wann? |
|---|---|---|
| **Erdbeere:** | | |
| 1. Blattflecken . . . . | 1 | I. Kurz vor der Blüte oder direkt nachher. |
| | 1 | II. Im Herbst. |
| **Himbeere:** | | |
| 1. Blattflecken . . . . | 1 | I. Im Frühjahr vor Erscheinen der Blätter. |
| | 1 | II. Bald nach dem Hervorkommen der jungen Erdtriebe. |
| | 1 | III. 2 Wochen nach der II. Bespritzung. |
| | 1 | IV. Kurz vor Eintritt der Blüte. |
| **Johannisbeere:** | | |
| 1. Blattflecken . . . . | 1 | I. Vor der Blüte nach dem Aufbrechen der Knospen. |
| | 1 | II. Nach der Blüte. |
| | 1 | III. Nach der Fruchtreife. |
| **Kartoffel:** | | |
| 1. Kartoffelkrankheit oder Krautfäule . . | 1 | I. Mitte Juni. |
| | 1 | II. Mitte Juli. |
| | 1 | III. Mitte August. |
| **Kirschbaum:** | | |
| 1. Dürrfleckenkrankheit, wie Schorf des Apfelbaumes . . . | 1[1]) | I. Direkt nach der Blüte. |
| | 1[1]) | II. 2—3 Wochen nach der I. Bespritzung. |
| 2. Schusslöcherkrankheit.. | 1[1]) | III. 2—3 Wochen nach der II. Bespritzung, wenn die Blätter ausgewachsen sind. |
| **Kiefer (Föhre):** | | |
| 1. Pilzschütte . . . . | 1 | I. Anfang August. |
| | 1 | II. Mitte August. |
| | 1 | III. Anfang September (die Behandlung hat nur bei zwei- und mehrjährigen Pflanzen Erfolg!). |
| **Mispel:** | | |
| 1. Blattbräune . . . . | . | Wie Schorf des Apfelbaumes. |
| **Nussbaum:** | | |
| 1. Blattflecken . . . . | . | Wie Schorf des Apfelbaumes. |

1) Hier ist die doppelte Menge Kalk als gewöhnlich bei der Herstellung zu nehmen.

| Pflanze und Krankheit | Stärke der Brühe pCt. | Wie oft und wann? |
|---|---|---|
| **Pfirsich:** | | |
| 1. Dürrfleckenkrankheit | . | Wie Kräuselkrankheit des Pfirsich. |
| 2. Kräuselkrankheit . . | 2 | I. Wenn die Knospen zu treiben beginnen, vor der Blüte. |
| | 1 [1]) | II. Direkt nach dem Aufblühen. |
| | 1 [1]) | III. 8—14 Tage nach der II. Bespritzung (nicht öfter spritzen!). |
| 3. Rost . . . . . . . . | . | Wie Kräuselkrankheit des Pfirsich. |
| **Pflaume:** | | |
| 1. Dürrfleckenkrankheit | . | Wie Schorf des Apfelbaumes. |
| 2. Schusslöcherkrankheit. | . | Wie Schusslöcherkrankheit des Kirschbaumes. |
| **Quitte:** | | |
| 1. Blattbräune . . . . | . | Wie Schorf des Apfelbaumes. |
| **Rosen:** | | |
| 1. Rosenrost . . . . . | 1 | I. Im Frühjahr bei Beginn des Treibens. |
| | 1 | II. Im Herbst nach Abschluss das Wachstums. |
| **Stachelbeere:** | | |
| 1 Blattflecken . . . . | . | Wie Blattflecken der Himbeere. |
| **Weinstock:** | | |
| 1. Falscher Mehltau . | 1 | I. Kurz vor der Blüte. |
| Peronospora . . . . . | 1 | II. Anfang August (in trockenen Jahren genügt bei der II. Bespritzung eine $^1/_2$ prozentige Brühe). |
| 2. Schwarzfäule . . . | 1 | I. und II. vor Öffnung der Blattknospen. |
| | | III. und IV. Nach der Mitte Juni, in Pausen von 12 Tagen. |
| **Zwetschge.** . . | . | Wie Pflaume. |

Eine andere Art der Anwendung des Kupfers ist die zur Beizung von Saatgetreide gegen das Auftreten von Brand.

Auf den Getreidearten kommen verschiedene Brandarten vor, von denen für uns die wichtigsten sind: der Steinbrand des Weizens, die Flugbrandarten des Weizens, der Gerste und des Hafers, der Maisbrand und der Stengelbrand des Roggens. Da die Brandsporen auch bei der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel eine Rolle spielen, führe ich Ihnen die hauptsächlichsten hier vor (Fig. 15).

Sie sehen, dass die verschiedenen Gattungen nicht schwer zu

unterscheiden sind. Um einen allgemeinen Einblick zu gewinnen, wollen wir wenigstens bei einer Art, dem Stein- oder Stinkbrand des Weizens, die Lebensgeschichte kurz betrachten, wobei uns Fig. 16 unterstützen wird.[1])

Die mit netzförmig angeordneten Leisten versehenen Sporen von Tilletia tritici (T. laevis verhält sich ebenso) keimen in Wasser mit einem einfachen Keimschlauch; solange dieser Keimschlauch im Wasser ist, verlängert er sich, ohne neue Bildungen hervorzubringen; bei zusagender Ernährung, wie sie z. B. im Boden stattfindet, bleibt der Keimschlauch jedoch kurz und an seinem Ende entstehen in kranzförmiger Anordnung (daher Kranzkörperchen) Konidien, die oft zu zweien durch Brücken verbunden sind. Diese Konidien keimen nun ihrerseits rasch von neuem und infizieren die ganzen Weizenpflanzen, indem sie in die jungen Keimlinge

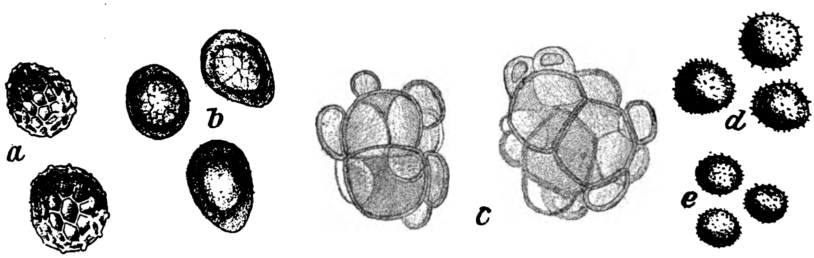



Fig. 15. Brandsporen von: *a* Weizensteinbrand, *b* Glattem Weizensteinbrand, *c* Roggenstengelbrand, *d* Maisbrand, *e* Gerstenbrand. (Nach Appel.)

hineinwachsen. Die auf diese Weise erkrankten Pflanzen sind äusserlich nicht von den gesunden zu unterscheiden, bis es zur Ährenentwicklung kommt. In den Ähren entstehen dann nämlich deformierte Körner, die ganz mit den Sporen des Pilzes angefüllt sind und grau durch die Spelzen scheinen. Diese kranken Körner werden mit dem Getreide geerntet, beim Dreschen platzen sie auf und die als Staub aufwirbelnden Sporen setzen sich an den Getreidekörnern fest, um, mit ihnen ausgesät, wieder die jungen Pflanzen zu infizieren.

Der Punkt in der Lebensgeschichte des Pilzes, bei dem die Bekämpfung einsetzt, ist die Zeit vor der Aussaat, und der Erfolg der Bekämpfung hängt davon ab, dass das Saatgut mechanisch von den beigemengten, ganz gebliebenen Brandkörnern und den anhaftenden Brandsporen befreit wird, oder dass diese abgetötet werden.

---

1) Vergl. Appel, Der Steinbrand des Weizens und seine Bekämpfung. Flugbl. Nr. 26.

Die mechanische Reinigung, die durch Waschen mit viel Wasser bewerkstelligt wird, entfernt die Brandkörner; alle Sporen kann sie aber meist nicht mitnehmen. Man beizt daher das Saatgut in der Weise, dass man es in Bottichen mit einer $^1/_2$prozentigen Kupfervitriollösung übergiesst und unter mehrmaligem Umrühren 12 bis

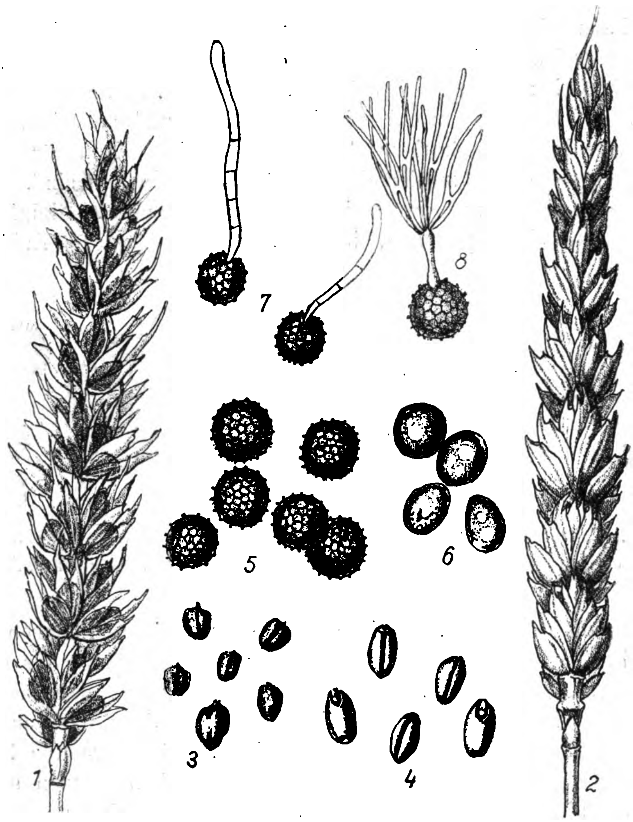



Fig. 16.
1. Kranke Weizenähre. 2. Gesunde Weizenähre. 3. Brandkörner. 4. Gesunde Körner. 5. Sporen von gewöhnlichem Steinbrand. 6. Sporen von glattsporigem Steinbrand. 7. Im Wasser gekeimte Brandsporen. 8. In Erde gekeimte Brandspore mit Kranzkörperchen.
(5—8 stark vergrössert.) (Nach Appel.)

14 Stunden stehen lässt. Die wegen ihrer Leichtigkeit aufsteigenden Brandkörner werden abgeschöpft, da in diese die Lösung nicht genügend eindringt und von ihnen bei der Saat eine Neuinfektion ent-

stehen könnte. Nach dieser Zeit lässt man die Flüssigkeit ab, wirft den Weizen auf einen Haufen und überbraust ihn mit einer 1prozentigen Kalkmilch unter fortwährendem Umschaufeln. Nach dieser Behandlung wirft man den Weizen breit und lässt ihn soweit abtrocknen, dass er zur Saat kommen kann. Die Nachbehandlung mit Kalk ist nötig, weil das saure Kupfersalz sonst die Keimfähigkeit der Samen beeinträchtigt.

Eine andere Art der Anwendung des Kupfers zu demselben Zwecke besteht in der sogenannten Bekrustung mit Bordelaiser Brühe. Es wird dabei das Saatgut in eine 2 pCt. Kupfervitriol und ebenso viel Kalk enthaltende Brühe eingetragen, nach gutem Durchrühren aber gleich wieder herausgenommen und getrocknet. Dadurch bekommt jedes Korn eine Hülle von angetrocknetem Kupfersalz, das zunächst nicht zur Wirkung gelangt. Bringt man solches Saatgut aber dann in den Boden, so lösen sich die Kupfersalze unter der Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit auf und zerstören die Brandsporen.

Erwähnt mag hier werden, dass man als brandtötende Mittel auch eine 0,2prozentige Formaldehydlösung, heisses Wasser von 55—56° und heisse Luft anwendet.

Ausser gegen den Steinbrand benutzt man das Beizen des Saatgutes mit Kupfervitriol auch gegen die anderen Brandarten. Beim Stengelbrand des Roggens hat es auch vollen Erfolg, nicht sicher wirkt es aber gegen die Staubbrandarten. Es liegen da biologische Verhältnisse vor, die noch nicht genügend geklärt sind, so dass ich hier darauf nicht weiter eingehen kann.

Das Eisen gehört zu denjenigen Mitteln, die gegen recht verschiedene Krankheiten angewendet werden. Die Form, in der es zur Verwendung kommt, ist fast ausschliesslich die des Eisenvitriols.

Das Verdienst, das Eisen als Mittel gegen eine verbreitete Krankheit — die Chlorose — erkannt zu haben, gebührt dem Professor der Chemie Eusèbe Gris in Châtillon-sur-Seine[1]), dessen Sohn Artur Gris die Arbeiten des Vaters noch erweiterte. Unser Altmeister Julius Sachs war es dann, der die physiologischen Grundlagen, auf denen die Wirkung des Eisens beruht, in seiner genialen Art ausarbeitete. Er fasst die uns hier interessierenden Momente wie folgt zusammen[2]):

1) De l'action des composés ferrugineux solubles sur la vegetation. 1843 und Nouvelles expériences sur l'emploi des ferrugineux solubles appliqués à la végétation 1844.

2) Julius Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen. Leipzig 1865. S. 143.

1. Chlorotische Pflanzen beginnen nach wenigen Tagen zu ergrünen, wenn sie Eisensalze in verdünnter Lösung durch die Wurzel aufnehmen.

2. Jede Stelle eines chlorotischen Blattes wird, wenn sie äusserlich mit einer verdünnten Eisenlösung bestrichen wurde und diese eingedrungen ist, in kurzer Zeit grün.

3. Die mikroskopischen Untersuchungen von A. Gris haben gezeigt, dass in letzterem Falle das form- und farblose Protoplasma der chlorotischen Blätter ergrünt und sich zu Chlorophyllkörner formt.

4. Es ist möglich, die Chlorose dadurch hervorzurufen, dass man Keimpflanzen in eisenfreien Lösungen vegetieren lässt, die Chlorose tritt alsdann nach vollendeter Aufzehrung der Reservestoffe ein, die ersten Blätter der Keimpflanze werden grün, weil sie Eisen im Samen vorfinden; erst wenn die Assimilation der grünen Blätter unter Einwirkung der eisenfreien Nährstoffmenge begonnen hat, bilden sich hellgrüne, halb grüne, halb weisse, endlich ganz weisse Blätter.

5. Eine solche Pflanze kann einige Zeit fortleben, sie geht dann aus Mangel an Assimilationsorganen zugrunde.

6. So lange die künstlich erzeugte Chlorose noch keine sekundären Beschädigungen der Blätter herbeigeführt hat, ist es möglich, durch Aufnahme von Eisensalzen durch die Wurzel oder durch die Blattoberfläche selbst Chlorophyllbildung zu veranlassen.

Die Experimente, die diesen Sätzen zugrunde liegen, und die sich heute noch als Vorlesungsexperimente grosser Beliebtheit erfreuen, haben zweifellos dargetan, dass das Eisen absolut notwendig ist zur Bildung des Chlorophylls und damit zum Leben der Pflanze, und es ist ja nur eine logische Folgerung, Chlorose aus Eisenmangel durch Eisengaben zu heilen.

Nun sind die Böden, in denen die geringen Mengen Eisen fehlen, welche unbedingt für die Chlorophyllbildung nötig sind, sehr selten, während die Chlorose eine leider recht häufige Erscheinung ist. Diese Tatsache hat sich vorläufig nach zwei Richtungen hin geklärt. Einmal kann genug Eisen im Boden sein, das aber aus irgendwelchen Gründen nicht in die Pflanze aufgenommen wird, und andererseits gibt es neben dem Eisenmangel im Aufbau der Pflanze noch andere Gründe für die Komplexerscheinungen, die wir unter dem Namen Chlorose zusammenfassen. Zu diesen letzteren gehören die verschiedenen Hungererscheinungen. So kann z. B. Stickstoffmangel ein Erbleichen des Laubes zur Folge haben, ebenso auch, besonders im Frühjahr, Kälte, aus der eine mangelnde Er-

nährung resultiert. Mangelhafte Eisenaufnahme kommt besonders nach starken Regenfällen in sehr kalkhaltigen Böden vor, und dies wird von einigen Forschern damit erklärt, dass durch die in Regenwasser mit niedergerissene Kohlensäure der Luft soviel doppeltkohlensaurer Kalk im Boden gelöst wird, dass die saueren Ausscheidungen der Wurzel neutralisiert werden, ehe sie die nötige Eisenmenge gelöst haben. Auch in diesen Fällen wird das Eisenvitriol mit günstigem Erfolge angewandt, dabei ist aber nicht das Eisen direkt, sondern die miteingebrachte Säure das eigentlich Wirksame. Aus dieser Erkenntnis leitete sich die Anwendung der Schwefelsäure ab, die dort, wo Eisen genug im Boden ist, gegen die Chlorose mit Vorteil angewendet werden kann. Da nun aber die Schwefelsäure, die vor der Anwendung erst mit Wasser verdünnt werden muss, sich in der Praxis nicht leicht einführen lässt, hat man ein weiteres Mittel gleicher Wirkung ausfindig gemacht: die Steinkohlenschlacken, die wegen ihrer, die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Bodens günstig beeinflussenden Wirkung sich da und dort besonders gegen die Chlorose der Rebe eingeführt haben.

Will man Eisenvitriol anwenden, so benutzt man dazu am besten kleine Stückchen, die man im Umkreise der Wurzeln der zu behandelnden Pflanzen flach untergräbt, und zwar rechnet man dabei etwa 2 *kg* auf 1 *qm*.

Auch als Anstreichmittel wird das Eisenvitriol verwendet, vor allem gegen den schwarzen Brenner des Weinstockes, dann aber auch gegen allerlei an der Rinde von Bäumen und Sträuchern überwinternde Pilze und Insekten. Die Konzentration kann dabei sehr stark sein, da die Holzpflanzen während der Winterruhe gut gegen Schädigungen geschützt sind. Gewöhnlich benutzt man eine 10 bis 15prozentige Lösung, aber von anderer Seite wird empfohlen, 50 *kg* Eisenvitriol in 5 *kg* Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung in 100 *l* Wasser einzutragen und damit Reben und Bäume im Winter zu bestreichen.

In neuester Zeit hat sich die Anwendbarkeit des Eisenvitriols noch weiter ausgedehnt, nämlich zur Bekämpfung des Unkrautes.[1]) Es hat sich gezeigt, dass der Hederich gegen eine Bespritzung mit einer 15prozentigen Eisenvitriollösung viel empfindlicher ist wie die Kulturpflanzen, zwischen denen er sich am unangenehmsten bemerkbar macht; also wie die Getreidepflanzen und die Kleearten. Dies hängt mit der Lage der Blätter und ihrer Be-

1) Krüger, Aufruf zum Kampfe gegen das Unkraut, mit besonderer Berücksichtigung der Eisenvitriolbespritzungen. Flugblatt Nr. 23.

kleidung zusammen. Die Blätter des Hederichs und der ihm nahe verwandten Senfarten sind gross, flach ausgebreitet und weder durch Wachs noch Behaarung geschützt. Die Folge davon ist, dass die Tropfen der aufgesprengten Eisenvitriollösung haften bleiben und durch die ätzende Wirkung des Salzes die Blattsubstanz zerstören. Die Gräser, zu denen ja unsere Getreidearten gehören, haben steil aufrechtstehende, schmale Blätter, die ausserdem noch durch einen Wachsüberzug geschützt sind. Daher kommt es, dass die auffallenden Tropfen meist abrollen und nicht zur Wirkung gelangen. Ganz ähnlich liegt der Fall bei den Leguminosen, die in ihrem Haarkleide einen wesentlichen Schutz besitzen.

Die richtigste Zeit zur Ausführung der Bespritzung ist dann, wenn die Hederichpflanzen drei bis fünf Blätter, aber noch keine Blütenstände entwickelt haben. Die zu dieser Zeit noch jungen Blätter sind sehr empfindlich, und es kommt kaum mehr zur Ausbildung von Blüten oder Früchten. Bei späterer Anwendung des Mittels kommt es wohl vor, dass schon herausgekommene Blütenstände nicht völlig zum Absterben gebracht werden und noch Samen zur Reife gelangen. Alles in allem aber muss die Einführung der Eisenvitriolbespritzung zur Hederichvernichtung als ein wesentlicher Fortschritt bezeichnet werden.

Von dem Gedanken ausgehend, dass Arbeit und Geld gespart werden würde, wenn an Stelle des Eisenvitriols Düngesalze angewendet werden könnten, hat Heinrich Lösungen von Chilisalpeter, Ammoniaksalz, Kalisalz u. a. m. versuchsweise benutzt. Zunächst schien es auch, als ob der Erfolg ein guter sein würde, da in dem ersten Versuchsjahre ein positives Resultat erzielt wurde. In den nächsten Jahren zeigte es sich jedoch, dass die Erfolge sehr vom Wetter abhängen und durchaus nicht immer eintreten. Man ist daher wieder allseitig zum Eisenvitriol zurückgekehrt.

Die Verteilung der Lösung geschieht durch verschiedene Arten Spritzen. Für kleinere Flächen kommen die beim Kupfer erwähnten tragbaren Spritzen in Betracht, für grosse Flächen jedoch benutzt man fahrbare Spritzen verschiedener Systeme, von denen eine in Fig. 17 dargestellt ist.

Der Schwefel kommt bezüglich seiner Wichtigkeit bei der Bekämpfung von Pilzkrankheiten gleich hinter dem Kupfer, wenn auch seine Anwendbarkeit, wie wir sehen werden, eine wesentlich beschränktere ist. In Anwendung kommt dieses Mittel in Form von Pulver, das auf die erkrankten Pflanzenteile aufgestäubt wird.

Im Schwefel haben wir eines der schönsten Beispiele, wie die Prüfung einer Substanz je nach ihrer Verwendung eine sehr verschiedene ist, und es wird Ihnen gewiss nicht uninteressant sein,

auch die Prüfungen, von deren Ausfall seine Anwendung in der Phytopathologie abhängig ist, kennen zu lernen.[1])

Wie Ihnen ja allen bekannt ist, findet sich der Schwefel gediegen, vermengt mit erdigen Bestandteilen, kristallisiert oder amorph in vulkanischen Gegenden, so z. B. in Sizilien, der Romagna und Mexiko. Bei uns wird er meist aus dem Schwefelkies gewonnen und auch als Nebenprodukt bei der Gasfabrikation und der Sodaherstellung nach dem Leblancschen Verfahren ergibt sich Schwefel, doch kommt eigentlich nur der erstgenannte für die Anwendung bei

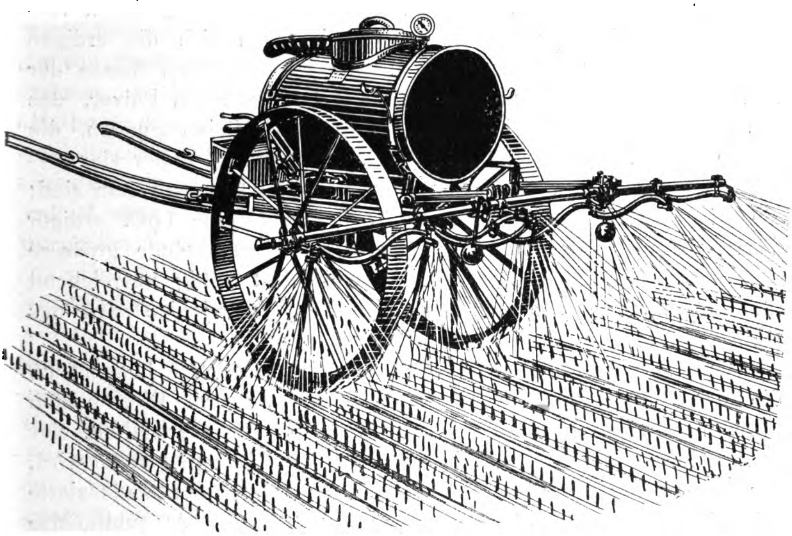


Fig. 17. Fahrbare Spritze zur Verteilung von Eisenvitriollösung zur Vertilgung des Hederichs.

der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten in Betracht. Heute wird der Schwefel, der in den Weinbau treibenden Gegenden verwendet wird, fast ausschliesslich aus Sizilien und der Romagna bezogen, von wo er als gemahlener Schwefel in kolossalen Quantitäten eingeführt wird. Diese Bezugsquelle hat sich nach und nach herausentwickelt, da es sich gezeigt hat, dass gewöhnlicher gemahlener Schwefel am wirksamsten ist, und weil der Bedarf sich ganz bedeutend gesteigert hat, so dass man genötigt war, den Zwischenhandel möglichst auszuschliessen und die billigste Quelle aufzusuchen.

1) Vergl. Windisch, Über die Wirkungsweise, Untersuchung und Beschaffenheit des zur Bekämpfung des Oidiums dienenden Schwefels. Thiel's Landwirtschaftl. Jahrbücher, 1901.

Die Formen des Schwefels, die überhaupt in Frage kommen könnten, sind: der gemahlene Rohschwefel (Sulfur crudum), die Schwefelblüte und der Stangenschwefel (S. sublimatum crudum) und die Schwefelmilch (S. praecipitatum); der gewaschene Schwefel (S. depuratum) kommt deshalb nicht in Betracht, weil das Waschen mit Ammoniak und Wasser lediglich den Zweck hat, etwa vorhandenes Arsen und die der Schwefelblüte anhaftende Schwefelsäure zu entfernen. Beide Verunreinigungen sind aber für die Anwendung zur Bekämpfung von Pilzen belanglos.

Der Rohschwefel wird durch Ausschmelzen des gediegen vorkommenden Schwefels gewonnen. Dabei setzen sich die erdigen Beimengungen ab; da dies aber in sehr verschiedenem Masse der Fall ist, finden sich bei dem im Handel befindlichen Pulver, das aus diesem Rohschwefel hergestellt ist, noch Beimengungen, die bis zu 25 pCt. betragen können. Man unterscheidet daher vier verschiedene Qualitäten, deren erste und zweite fast ganz rein sind; die dritte hat im Durchschnitt 2 pCt., im Höchstfalle 4 pCt. erdiger Verunreinigungen, während die vierte Sorte wechselnde grössere Beimengungen enthält. Die dritte Qualität ist völlig ausreichend für die in Frage stehenden Zwecke und daher diejenige Sorte des Rohschwefels, die am meisten Verwendung findet.

Durch Sublimation wird aus diesem Rohschwefel bekanntlich die Schwefelblüte und der Stangenschwefel gewonnen. Diese beiden Formen unterscheiden sich dadurch, dass zur Herstellung der Schwefelblüte die Kammern, in die der Schwefeldampf geleitet wird, vor Überhitzung geschützt werden und sich dadurch der kondensierte Dampf in Form eines Kristallpulvers absetzt. Dieser sublimierte Schwefel enthält aber neben den Kristallen, die in Schwefelkohlenstoff löslich sind, noch eine amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Form. Bei der Herstellung des Stangenschwefels werden die Kondensationskammern stärker erwärmt, so dass der sublimierte Schwefel wieder schmilzt und völlig in die kristallinische Form übergeht. Aber noch ein anderer hier interessierender Unterschied findet sich bei diesen beiden Sorten: Der gemahlene Stangenschwefel besteht ebenso wie der gemahlene Rohschwefel aus lauter kleinen Splitterchen mit zahlreichen Ecken und Kanten, die einzelnen Teilchen der Schwefelblüte aber sind rund oder rundlich und rollen daher auf die Blätter aufgestäubt viel leichter ab; auch werden sie durch Wind und Regen viel leichter entfernt wie die Splitterchen, die zwischen den Haaren und Unebenheiten des Blattes besser haften.

Die Schwefelmilch, die aus den Alkalipolysulfitlösungen durch Säuren gefällt wird, ist amorph, aber in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich. Sie bildet ein sehr feines Pulver, aber da sie zur-

zeit nicht in grossen Massen auf den Markt kommt, hat sie sich nicht einbürgern können.

Wie wir später noch sehen werden, wirkt der Schwefel höchst wahrscheinlich dadurch, dass er sich zu schwefliger Säure oxydiert. Dabei ist es wesentlich, dass er in Form von sehr feinem Pulver auf die Pflanzen aufgestäubt wird und dort möglichst lange haftet. Daher erstreckt sich eine Prüfung ausser auf die Reinheit noch auf die Feinheit des Pulvers und die Gestalt der einzelnen Körnchen. Die Reinheit des Schwefels wird durch die Bestimmung des Glührückstandes festgestellt. Weinbergsschwefel soll im allgemeinen nicht mehr wie 4 pCt. Glührückstand ergeben. Wenig gebräuchlich ist die direkte Bestimmung des Schwefels. Für die Sorten, die aus reinem, kristallinischem Schwefel bestehen, ist eine brauchbare Methode das Auflösen in Schwefelkohlenstoff, wobei erdige oder metallische Beimengungen als Rückstand bleiben. Da der amorphe Schwefel der Schwefelblüte nicht in Schwefelkohlenstoff löslich ist, so ist diese Probe gleichzeitig ein Kriterium für die Art des vorliegenden Schwefelpulvers.

Die Körnchen des gemahlenen Schwefels, sei er aus Rohschwefel oder Stangenschwefel hergestellt, sind von sehr ungleichmässiger Grösse. Im allgemeinen kann man sagen, dass das Pulver um so feiner ausfällt, je langsamer und länger es gemahlen wird; nach dem Mahlen muss es aber noch gebeutelt werden, da sonst die Körnchen immer noch zu ungleich gross sind. Eine besonders feine Form kommt auch als „Solfo ventilato“ in den Handel. Dieser wird aus dem gepulverten und gesiebten Schwefel dadurch hergestellt, dass durch einen Luftstrom die feinsten Teilchen von den gröberen getrennt werden.

Um den Feinheitsgrad beurteilen zu können, gibt es verschiedene Methoden der Untersuchung. Zunächst ist es die mikroskopische, die einen allgemeinen Überblick gewährt. Die Messung einer grösseren Anzahl von Körnchen ergibt wenigstens einen Anhaltspunkt dafür, ob ein Schwefelpulver einigermassen gleichmässig ist oder nicht; auch erkennt man den etwa vorhandenen geschmolzenen Schwefel an der rundlichen Form der Körner. Zu einer wirklichen Begutachtung reicht jedoch diese Methode nicht aus, da die Korngrösse im allgemeinen zu ungleich und daher schwer ein wirklicher Durchschnitt festzustellen ist. Auch die Feststellung des Litergewichtes gibt keine recht befriedigenden Resultate, da dabei sehr viel auf die Schichtung des Schwefels ankommt. Locker eingefüllt wiegt 1 *l* Schwefelpulver etwa 500—700 *g*, eingestampft etwa 900—1100 *g*

Im Gegensatz zu diesen beiden Prüfungsverfahren, die sich nicht haben einführen können, ist die Bestimmung des Feinheits-

grades mittels des Sulfurimeters von Chancel allgemein gebräuchlich geworden. Der dabei benutzte Apparat ist sehr einfach, er besteht aus einer graduierten Glasröhre, die bis zum 100. Teilstrich 25 *ccm* fasst; über dem graduierten Teil ist noch eine Verlängerung. Da die Ausmessungen der Röhre nicht ohne Einfluss auf das Resultat der Bestimmung sind, haben sich folgende Masse eingeführt: Länge der Röhre bis zum 100. Teilstrich = 175 *mm*, zwischen 10. und 100. = 154 *mm*, ungraduierter Teil 6 *cm*, Durchmesser der Röhre 12,68 *mm*; unten ist die Röhre geschlossen, oben offen. Solche Röhren fassen bei 17,5° C. bis zum 100. Teilstrisch genau 25 *ccm* Äther; die Temperatur ist bei der Bestimmung auch annähernd festzustellen, doch kann der Temperaturunterschied immerhin 3—4° betragen. In diese Röhre werden nun genau 5 *g* Schwefelpulver gebracht, mit Äther übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Dabei ist darauf zu achten, dass die ganze Schwefelmenge in dem Äther völlig gleichmässig verteilt wird. Stellt man dann die Röhre, nachdem man bis zum Teilstrich 100 Äther nachgefüllt hat, ganz ruhig und vorsichtig hin, so sinkt der Schwefel in etwa 2 Minuten zusammen bis zu einem Niveau, auf dem er, wenn jede Erschütterung ferngehalten wird, längere Zeit stehen bleibt. Der Teilstrich, bei dem die Oberfläche des Schwefels stehen bleibt, zeigt den Feinheitsgrad nach Chancel an. Windisch hat nach den verschiedenen Graden eine Skala für die Feinheit aufgestellt und bezeichnet:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| bis 40° | nach | Chancel | als | sehr grob gemahlen, |
| 40—50° | „ | „ | „ | grob gemahlen, |
| 50—60° | „ | „ | „ | wenig fein gemahlen, |
| 60—70° | „ | „ | „ | ziemlich fein gemahlen, |
| 70—80° | „ | „ | „ | fein gemahlen, |
| über 80° | „ | „ | „ | sehr fein gemahlen. |

Schwefelpulver mit weniger als 60 Feinheitsgraden ist zu Zwecken der Pilzbekämpfung nicht mehr tauglich.

Die Art der Anwendung des Schwefelpulvers ist eine sehr einfache, sie läuft darauf hinaus, das Pulver möglichst fein und gleichmässig auf die Pflanzen zu verteilen. Früher hat man dazu die „Quaste“ benutzt, d. h. eine Art grossen Pinsel, bei dem die Borsten durch Wollfäden ersetzt waren. Jetzt bedient man sich des „Blasebalges“, wie ihn Fig. 18 zeigt.

Wenn man im Juni oder Juli durch die Rebengelände des Rheingaues oder der Haardt wandert, sieht man oft ganze Kolonnen von Weinbergsleuten, die, mit diesem Blasebalg ausgerüstet, durch die Weinberge gehen und den Schwefel verstäuben.

Wie wirkt nun der Schwefel? Hierüber sind bis jetzt zwei

verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Die eine geht dahin, dass man dem Schwefel eine rein mechanische Wirksamkeit zuschreibt. Dabei geht man davon aus, dass das feine Schwefelpulver eine Decke auf den Blättern bildet, die die auffliegenden Konidien des Oïdiumpilzes an der direkten Berührung mit der Blattfläche hindert und damit die Keimung derselben unmöglich macht. Auf diese Theorie kam man durch die Beobachtung, dass in manchen Gegenden die an Strassen mit starker Staubentwicklung stehenden Reben oft oïdiumfrei sind, während die abseits stehenden nicht oder nicht stark mit Staub bedeckten Rebblätter erkranken. Diese Theorie dürfte aber nicht haltbar sein, da, wie mir aus eigener Anschauung bekannt ist, in anderen Gegenden Reben, auch wenn

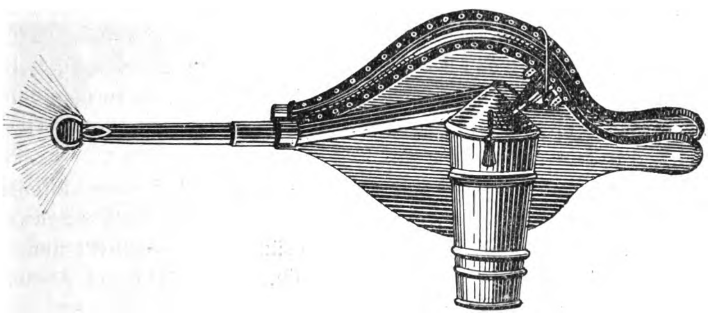


Fig. 18.
Blasebalg zum Verstäuben des Schwefels auf mehltaukranke Pflanzen.

sie vom Frühjahre an ständig unter Staub stehen, trotzdem stark befallen sind. Auch ist die geschwefelte Rebe nnr in den seltensten Fällen so dicht mit Schwefelkörnchen bedeckt, dass eine geschlossene Staubschicht vorhanden ist — trotzdem aber ist die Wirkung des Schwefels auch im lockeren Anfluge eine unzweifelhafte.

Dieser Ansicht steht die andere gegenüber, nach welcher die Wirkung des Schwefels auf seiner Oxydation zu schwefliger Säure beruht. Moritz[1]) war der erste, der durch im Weinberg angestellte Experimente nachwies, dass unter dem Einflusse des Sonnenlichtes aus dem aufgepuderten Schwefelpulver schweflige Säure entsteht. Quantitativ wiesen dann Mach und Portele[2]) nach, dass in frisch geschwefelten Weinbergen je nach der Temperatur und der Luftbewegung wechselnde Mengen schwefliger Säure in der Weinbergsluft vorhanden sind. Dabei wurden 0,0047—0,00104 Gewichtsprozent

1) Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1880. Bd. 25. S. 1ff.
2) Weinlaube 1882. Bd. 14. S. 529ff.

festgestellt. Mit Recht weist aber Windisch[1]) darauf hin, dass man nicht nur diese kleinen Mengen in Betracht ziehen muss, die in der Weinbergsluft gefunden werden, sondern dass die Konzentration an den den Blättern anhaftenden Schwefelkörnchen viel höher anzuschlagen ist.

Dass die schweflige Säure auf Mehltaupilze wirkt, geht weiter aus der gärtnerischen Praxis vor. In Gewächshäusern wendet man nämlich den Schwefel zur Bekämpfung des Rosenschimmels (Sphaerotheca castagnei) in der Weise an, dass man die Heizröhren mit einem Gemisch von Lehm und Schwefel belegt. Diese Methode ist nun insofern nicht besonders zu empfehlen, als man bei zu geringer Schwefelgabe keinen vollen Erfolg hat, bei zu starker aber die Pflanzen mitschädigt. Sie zeigt aber deutlich, dass die schweflige Säure das Wirksame bei der Schwefelbehandlung darstellt.

Das Entstehen von schwefliger Säure bemerkt man auch beim Bestäuben der Weinberge mit Schwefel daran, dass in so behandelten Weinbergen an heissen, windstillen Tagen ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmbar ist.

Unter besonderen Verhältnissen — z. B. bei sehr intensiver Besonnung — kommt aber eine noch höhere Oxydation des Schwefels zustande, und es bildet sich Schwefelsäure. Diese wirkt dann ungünstig auf die behandelten Teile ein, indem sie ein Absterben kleinerer oder grösserer Zellkomplexe bewirkt, das so weit gehen kann, dass ganze Trauben „verbrennen“.

Unter den Krankheiten, die mit Schwefel bekämpft werden, steht an erster Stelle der echte Mehltau des Weinstockes, Oïdium Tuckeri (Fig. 19), der besonders in den Weinbau treibenden Gegenden auch unter dem Namen „Äscherich“ bekannt ist.

Beim Auftreten dieser Krankheit zeigen sich im Sommer, etwa Juni, Juli, zunächst die Blätter wie mit Mehl oder feiner Asche bestreut; dabei sind meist zunächst einzelne Triebe an wenigen Stöcken befallen, von denen aus die Erkrankung dann rasch auf ganze Weinbergslagen übergreift. Mikroskopisch betrachtet, zeigen die grauen Flecke ein mehr oder weniger dichtes Gewirr von Pilzhyphen, die auf der Epidermis äusserlich aufsitzen und durch Haustorien befestigt sind. Von den Mycelfäden erheben sich kurze Äste, an deren Enden die eiförmigen Konidien abgeschnürt werden. Diese Konidien, die in unzähligen Massen gebildet und vom Luftzuge verweht werden, keimen, sobald sie auf Blätter, grüne Schosse oder junge Beeren kommen, sofort wieder und verbreiten dadurch den Pilz. Durch die Haustorien entziehen die Pilzhyphen dem darunterliegenden

1) l. c. S. 453.

Gewebe Nahrung und bringen es zum Absterben. Auf den Blättern und jungen Schösslingen sieht man dann braune Flecken, die Wirkung auf die Beeren ist aber eine noch viel intensivere. Durch das Absterben der betroffenen Zellen wird die Haut der noch im Wachstum begriffenen Beeren abgetötet und verliert ihre Wachtumsfähigkeit. Die Folge davon ist ein Aufspringen der unreifen Beeren, die dann, ehe sie reif werden, vertrocknen oder Fäulnispilzen zum Opfer fallen.

Angedeutet mag hier werden, dass die Überwinterung dieses Pilzes auf zwei Arten geschehen kann, entweder durch die Aus-

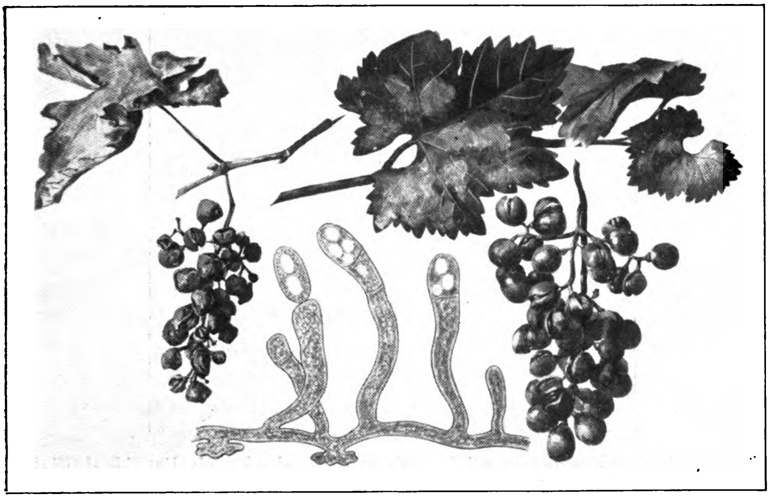


Fig. 19. Der echte Mehltau des Weinstockes. Rechts oben ein Trieb, auf dessen Blättern die weisslichen Flecke von Oïdium sichtbar sind, darunter eine Traube, deren Beeren schon teilweise geplatzt sind. Links dasselbe in einem späteren Stadium. In der Mitte unten Oïdium Tuckeri mit Konidien und Haftorganen. (Nach der bei P. Parey erschienenen Farbentafel: Der echte Mehltau des Weinstockes. Von Dr. Appel.)

bildung von Schlauchfrüchten (Perithecien) (Fig. 20), die bisher in Deutschland aber nur wenigemale gefunden wurden, und durch gewisse Dauerformen des Mycels. Eine Bekämpfung dieser Winterstadien wird bis jetzt nirgends durchgeführt, versuchsweise hat sich aber Bestreichen der Reben im Winterzustande mit 5—10prozentiger Eisenvitriollösung, ebenso wie ein Kalken, als günstig erwiesen.

Ausser gegen den echten Mehltau des Weinstockes wirkt der Schwefel auch gegen die meisten anderen Mehltaupilze, aber seine An-

wendung ist keine verbreitete, da sich der damit verbundene Kostenaufwand wohl bei einem so wertvollen Gewächs, wie es der Wein ist, bezahlt macht, nicht aber bei anderen Kulturgewächsen. Ziemlich verbreitet ist seine Anwendung gegen den Rosenmehltau, einen Pilz, der dem Oïdium sehr nahe verwandt ist. Nicht hat sich dagegen das Schwefeln einführen können im Kampfe gegen den Mehltau des Getreides.

Alle Versuche, den Schwefel zur Bekämpfung anderer Pilzkrankheiten heranzuziehen, haben keinen Erfolg gehabt; immer

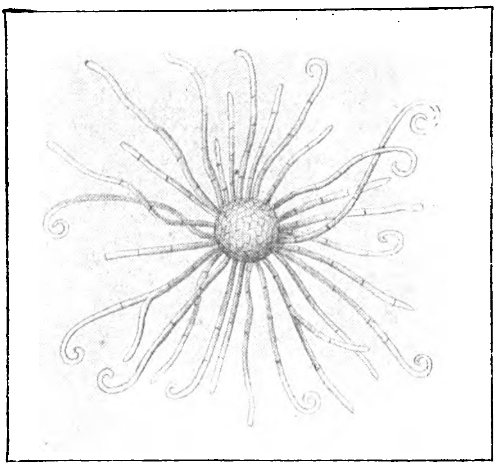


Fig 20. Schlauchfrucht zu Oïdium Tuckeri (Uncinula spiralis). Nach Viala.

wieder hat sich gezeigt, dass augenscheinlich nur die mehltauartigen Pilze (Erysipheen) gegen denselben empfindlich sind.

Die hohen Kosten eines rationellen Schwefelns der Weinberge haben zahlreiche Versuche veranlasst, die entweder darauf ausgingen, das Schwefeln mit dem Spritzen von Kupfervitriol zu verbinden, oder den Schwefel durch ein anderes, billigeres Mittel zu ersetzen. Um den erstgenannten Zweck zu erreichen, hat man Schwefelpulver mit Kupferkalk oder Kupfersodapulver gemischt, das ganze zu einer Brühe eingerührt und verspritzt. Die Wirkung gegen das Oïdium war aber eine kaum bemerkbare. Zweifellos hat sich aus den von den Niederschlägen der Brühe umhüllten Schwefelkörnchen keine oder nur sehr geringe Mengen schwefliger Säure gebildet. Die Versuche, den Schwefel durch ein anderes Material zu ersetzen, haben bis jetzt auch noch zu keinem Erfolg geführt. Man hat die Anwendung von Schwefelleber, Kaliumpermanganat,

Kalk, Soda u. a. m. versucht, aber alles, ohne ein Resultat zu erzielen, das zur auch nur probeweisen Einführung ermutigt hätte.

Meine Herren! Ich bin am Ende meiner Ausführungen angelangt. In der gegebenen Zeit war es mir natürlich nicht möglich Ihnen alle chemischen Mittel, die im Pflanzenschutze Anwendung finden, aufzuführen. Die hauptsächlichsten habe ich Ihnen aber in ihrer Anwendbarkeit gezeigt.

Die Zahl der allgemein angewandten chemischen Mittel ist nicht allzugross, aber man darf auch nicht vergessen, dass nur in wenigen Fällen eine individuelle Behandlung möglich ist, und dass man bei den Pflanzen sich immer erst fragen muss, ob die durch die Benutzung eines direkten Gegenmittels entstehenden Kosten nicht zu gross im Verhältnis zu der dadurch erreichten Ertragssteigerung sind.

Wie in der Humanmedizin die Arzneibehandlung nur einen Teil der uns zur Verfügung stehenden Mittel im Kampfe gegen die Krankheiten darstellen, so ist dies auch bei der Bestrebung, die Pflanzen gesund zu erhalten, der Fall. Auch hier haben wir eine Hygiene, die darauf abzielt, durch geeignete Mittel auf die Ernährung der Pflanzen und die äusseren Lebensverhältnisse günstig einzuwirken. Wir haben aber auch noch in der Züchtung, die durch Auslese und zielbewusste Kreuzung die Schaffung widerstandsfähiger Sorten und Rassen anstrebt, ein Moment, das uns in unseren Bestrebungen zur Seite steht.

In welcher Richtung sich aber auch die Weiterentwicklung des Pflanzenschutzes in Zukunft bewegen mag, niemals werden wir ganz die chemischen Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten entbehren können.

---

## 527. H. Thoms-Berlin: Die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung von Alkaloiden.

Vorgetragen in der Sitzung am 2. März 1905 vom Verfasser.

Wir verdanken Dragendorff die Einführung der Kaliumwismutjodidlösung als empfindliches Reagens auf organische Basen. Zur Abscheidung und Gewinnung von Alkaloiden hielt aber Dragendorff das Reagens nicht für geeignet, da die Niederschläge wenig beständig sein sollen.

Im Gegensatz zu dieser Befürchtung hat E. Jahns[1]) im Verlauf einer Reihe von Arbeiten über Pflanzenbasen, insbesondere über das Vorkommen von Cholin und Betaïn, die Erfahrung gemacht, dass die Zersetzlichkeit der mit Kaliumwismutjodid erhaltenen Niederschläge keineswegs so gross ist, als dass man nicht von dem Fällungsmittel für die Gewinnung wasserlöslicher Basen Gebrauch machen könnte. Die Basen lassen sich nach Jahns oft nahezu quantitativ aus den Auszügen mit Hilfe des Kaliumwismutjodids ausscheiden.

E. Jahns wies aber bereits mit Recht darauf hin, dass es keineswegs gleichgültig ist, nach welcher Vorschrift das Reagens hergestellt ist. Jahns hält die von Kraut[2]) gegebene Vorschrift zur Herstellung des Reagenzes für empfehlenswert.

Hiernach löst man 80 *g* Wismutsubnitrat in 200 *g* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,18 (30 pCt.) und giesst diese Lösung in eine konzentrierte Lösung von 272 *g* Jodkalium in Wasser. Nach dem Auskristallisieren des Salpeters verdünnt man die Flüssigkeit auf 1 *l*. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Lösung enthält nur die Hälfte der Menge an Jodkalium wie die nach der Dragendorffschen Vorschrift bereitete. Jahns hält diesen Umstand für die Empfindlichkeit der Reaktion bei organischen Basen von wesentlicher Bedeutung. Die Fällung wird bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit dem Reagens bewirkt.

Verdünnt man die Kaliumwismutjodidlösung mit viel Wasser, so scheidet sich ein brauner bis schwarzer Niederschlag ab. Für die Anwendung als Reagens ist dieser Umstand ohne Bedeutung, denn sind in einer Lösung organische Basen vorhanden, so entsteht selbst bei starker Verdünnung in der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit auf Zusatz der Kaliumwismutjodidlösung zunächst eine rote Alkaloidfällung. Die Sicherheit, mit welcher selbst in starken Verdünnungen Alkaloide in schwefelsaurer Lösung mit Hilfe dieses Reagenzes nachgewiesen werden können, ist die Veranlassung gewesen, dass ich in der toxikologisch-chemischen Analyse bei der Prüfung auf Alkaloide, bevor in eine eingehendere Prüfung der mit Hilfe von Chloroform oder Äther aus sauren oder alkalischen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten ausgeschüttelten Substanzen eingetreten wird, die Rückstände zunächst mit Kaliumwismutjodidlösung prüfen lasse.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2518; 21, 3404; 26, 1493; 29, 2065. Arch. d. Pharm. 225, 925; 229, 669; 235, 151.

2) Ann. Chem. 210, 310 (1882).

Vor einiger Zeit habe ich nun eine Arbeit publiziert[1]), in welcher ich über die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung der narkotischen Basen im Belladonnaextrakt berichtete. Bekanntlich fallen die Werte, wenn man nach Vorschrift des Arzneibuches für das Deutsche Reich, Ausgabe IV, eine Alkaloidbestimmung im Belladonnaextrakt ausführt, zu hoch aus. E. Merck hat auf die Fehlerquellen der Arzneibuchmethode in zutreffender Weise aufmerksam gemacht.

Die Fehler bestehen darin, dass

1. die eventuelle Alkalität der Titrationsflaschen unberücksichtigt bleibt,
2. Ammoniak und flüchtige Basen teilweise mittitriert werden,
3. die Verwendung eines Chloroform-Äthergemisches als Ausschüttelflüssigkeit Nachteile besitzt.

Merck[2]) hat deshalb ein neues Verfahren zur Alkaloidbestimmung des Belladonnaextraktes ausgearbeitet.

Mit den nach dem Merckschen Verfahren erhaltenen Resultaten habe ich die Ergebnisse der Alkaloidbestimmung nach der von mir angewandten Kaliumwismutjodidmethode verglichen und eine recht befriedigende Übereinstimmung feststellen können. Ich verfuhr zur Alkaloidbestimmung im Belladonnaextrakt wie folgt:

2 *g* Extrakt werden in 50 *g* Wasser gelöst, mit 10 *ccm* 10prozentiger Schwefelsäure versetzt und unter Umrühren mit 5 *ccm* Kaliumwismutjodidlösung[3]) vermischt. Den Niederschlag bringt man auf ein trockenes Filter, wäscht ihn mit zweimal 5 *ccm* 10prozentiger Schwefelsäure nach und bringt ihn nach dem Abtropfenlassen sodann samt Filter in einen weithalsigen, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehenen zylindrischen Schüttelzylinder. Man gibt 0,3 *g* schwefligsaures Natrium und 30 *ccm* 15prozentige Natronlauge hinzu und schüttelt um, versetzt rasch mit 15 *g* Kochsalz und 100 *ccm* Äther und lässt unter häufigem Schütteln drei Stunden lang stehen. Der Äther, welcher nunmehr die Alkaloide enthält, setzt sich gut ab, so dass bequem 50 *ccm* der ätherischen Lösung (entsprechend 1 *g* Extrakt) mit einer Pipette herausgenommen werden können.

Diese 50 *ccm* Ätherlösung werden in üblicher Weise in einer Schüttelflasche mit $\frac{n}{100}$ Salzsäure unter Benutzung von Jodeosin als Indikator titriert, und die gefundene Anzahl Kubikzentimeter wird mit dem Faktor 0,289 multipliziert. Man erhält somit den Ge-

---

1) Diese Berichte 1903, 240, und Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Bd. I, S. 131.

2) Bericht über das Jahr 1900 (herausgegeben im Januar 1901), S. 11.

3) Nach der Vorschrift von Kraut zu bereiten, l. c.

halt an Hyoscyamin, Atropin, Skopolamin und flüchtigen Alkaloiden in 100 *g* Extrakt.

Will man letztere nicht mitbestimmen, so muss man die 50 *ccm* ätherische Alkaloidlösung auf dem Wasserbade verdampfen und solange auf dem Wasserbade erwärmen, bis der ausserordentlich starke narkotische Geruch verschwunden ist. Dies tritt nach wenigen Minuten ein. Alsdann wird der Abdampfrückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Äther verdünnt. Die Schüttelflasche, in welcher die Titration vorgenommen wird, muss vorher sorgfältig auf Alkalität untersucht und letztere eventuell beseitigt werden.

Um zu beweisen, dass diese Methode mit hinreichender Genauigkeit arbeitet, führte ich einige Beispiele an, aus welchen hervorging, dass wenn schwefelsaure Lösungen von Atropin, Hyoscyamin und Skopolamin von genau bekanntem Gehalt nach der vorstehend beschriebenen Kaliumwismutjodidmethode auf Alkaloidgehalt untersucht wurden, an Atropin 97,14 pCt., an Hyoscyamin 98,8 pCt., an Skopolamin 97 pCt. wiedergefunden wurden.

Über die Anwendbarkeit der Kaliumwismutjodidlösung zur Alkaloidbestimmung des Belladonnaextraktes äusserte ich mich wörtlich wie folgt:

„So sehr ich von der Brauchbarkeit dieser Kaliumwismutjodidmethode überzeugt bin, so muss ich doch darauf aufmerksam machen, dass sie nur dann verlässliche Werte gibt, wenn unter genauester Berücksichtigung der Vorschrift bei der Ausführung verfahren wird. Als Pharmakopöemethode wird sie vielleicht zu diffizil sein.“

Einige Zeit nach dieser Publikation ergab sich für unser Pharmazeutisches Institut die Notwendigkeit, in einem gerichtlichen Fall eine genaue Atropinbestimmung auszuführen. Ich gedachte, die Kaliumjodidwismutmethode hierfür in Anwendung zu ziehen, liess aber vorher noch einmal gegen Atropinlösungen von bekanntem Gehalt die Brauchbarkeit der Methode von einem meiner Assistenten prüfen. Hierbei zeigte sich nun, dass die Resultate nicht übereinstimmend ausfielen, ja dass in einigen Fällen nur gegen 90 pCt. des tatsächlich vorhandenen Atropins wiedergefunden wurden. Diese wenig ermutigenden Resultate haben mich veranlasst, nach den Gründen zu suchen, wie sich die Differenzen erklären liessen.

Ich habe daher zunächst festzustellen gesucht, ob bei der Wiederzerlegung der Kaliumwismutjodidfällung durch Natronlauge Atropin auch wirklich in unzersetzter Form in den Äther übergeht.

Wenngleich bereits Jahns experimentell bewiesen hatte, dass bei der Zerlegung der mit Kaliumwismutjodidlösung bewirkten Fällungen des Cholins und der Betaïne mittels Baryumkarbonat oder Silberkarbonat das Cholin und die Betaïne in unzersetzter Form

wiedergewonnen werden können, so war ein solcher Beweis beim Atropin und bei anderen Alkaloiden noch nicht erbracht.

Gemeinsam mit Herrn Reyonen aus Helsingfors habe ich nun feststellen können, dass Atropin bzw. Hoscyamin und Strychnin sich aus der mit Kaliumwismutjodid bewirkten Fällung mit Hilfe von Natronlauge bzw. Natriumkarbonat wiedergewinnen lassen und in unzersetzter Form beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergehen.

Zu den Versuchen gelangte ein von einer früheren Selbstdarstellung herrührendes Atropin, dessen richtige chemische Zusammensetzung durch die Elementaranalyse kontrolliert wurde:

0,2694 *g* Substanz lieferten 0,6974 *g* $CO_2$ und 0,1900 *g* $H_2O$
0,1938 „ „ „ 8,3 *ccm* N bei 18° und 741 *mm* Barometerstand.

| Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$ | | Gefunden: I. | Gefunden: II. |
|---|---|---|---|
| C | 70,52 pCt. | 70,60 pCt. | — |
| H | 8,03 „ | 7,91 „ | — |
| N | 4,85 „ | — | 4,82 pCt. |

Das Atropin zeigte eine schwache Linksdrehung, enthielt demnach in kleiner Menge l-Hyoscyamin. Da Atropin und Hyoscyamin isomere Körper sind, hat ein solches Gemisch natürlich keinen Einfluss auf den Ausfall der Elementaranalyse, und ebensowenig kann es die vorgesehenen Versuche beeinflussen. Dieses Atropin wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, letztere mit Kaliumwismutjodid gefällt, der Niederschlag durch Schütteln mit Natriumkarbonat plus Natriumhydroxyd in der Kälte zerlegt und das frei gemachte Alkaloid mit Äther ausgeschüttelt.

Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende basische Rückstand wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt, dieses aus Alkohol mit Äther kristallisiert abgeschieden und aus dem schwefelsauren Salze die Base wieder in Freiheit gesetzt. Hierbei wurde Atropin vom Schmelzpunkt 115,5° erhalten. Das daraus dargestellte Goldchloriddoppelsalz schmolz bei 138°.

0,3153 *g* Substanz lieferten 0,0982 *g* Au.

| Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| Au = 31,33 pCt. | 31,14 pCt. |

Hieraus geht hervor, dass beim Fällen einer Atropinlösung mit Kaliumwismutjodid und Zerlegen der Fällung auf die vorstehend angegebene Weise eine Base zurückgewonnen wird, welche die Eigenschaften des Atropins zeigt. Es wird das Atropin durch die Fällung mit Kaliumwismutjodid und Wiederzersetzen des Niederschlags mit Alkali in bemerkenswerter Weise also nicht verändert.

Analoge Resultate liessen sich beim Strychnin erzielen. Ein bei 270° schmelzendes Strychnin wurde in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt, die Fällung, wie oben beschrieben, mit Alkali zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand wurde nach dem Umkristallisieren der Elementaranalyse unterworfen. Diese sowie Schmelzpunkt des Körpers erwiesen ihn als identisch mit Strychnin.

0,1670 *g* Substanz lieferten 0,4620 *g* $CO_2$ und 0,0964 *g* $H_2O$
0,1100 „ „ „ 7,9 *ccm* N bei 18° und 764 *mm* Barometerstand.

| Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 75,38 pCt. | 75,45 pCt. | — |
| H | 6,65 „ | 6,47 „ | — |
| N | 8,40 „ | — | 8,34 pCt. |

Nachdem somit festgestellt war, dass sowohl das Atropin wie auch das Strychnin aus den mit Kaliumwismutjodid bewirkten Fällungen sich wieder in unzersetzter Form abscheiden lassen, wurde nach den Gründen gesucht, weshalb bei der Wiederzerlegung des Atropinniederschlages das darin enthaltene Atropin zuweilen nur in geringerem Prozentsatz in den Äther übergeht. Es stellte sich heraus, dass der wismuthaltige Jodidniederschlag nur durch kräftigeres Schütteln mit der Lauge zerlegbar ist, andernfalls bleiben alkaloidhaltige Teilchen von der Wismutverbindung umschlossen und verhindern einen Übergang des Alkaloids in den Äther.

Gut übereinstimmende Werte wurden indes von drei verschiedenen Versuchern erhalten, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wurde, die gegenüber der anfangs publizierten einige Modifikationen aufweist.

Zur Prüfung gelangte eine 1prozentige Atropinlösung, die durch Auflösung von 1 *g* des oben durch Analyse als richtig zusammengesetzt erkannten Atropins mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 *ccm* bereitet war.

100 *ccm* dieser Lösung wurden in einem Becherglas mit 10 *ccm* Kaliumwismutjodidlösung unter Umrühren gefällt, der Niederschlag auf ein Filter von 9 *cm* Durchmesser gebracht und mit 10 *ccm* 5prozentiger Schwefelsäure ausgewaschen. Niederschlag samt Filter wurden noch feucht in einen 200 *ccm* fassenden, mit gut eingeriebenem Glasstopfen verschliessbaren Schüttelzylinder mit weiter Halsöffnung gegeben und mit einer Anreibung von 10 *g* kristallisiertem Natriumkarbonat und 10 *ccm* 10prozentiger Natronlauge versetzt. Nach 10 bis 15 Minuten langem kräftigen Durchschütteln (die gelbe bis gelbrote Farbe des Niederschlags ist dann in ein weiss übergegangen) gibt man aus einer 25 *ccm* Pipette zweimal je 25 *ccm* Äther hinzu,

schliesst den Glasstopfen des Schüttelzylinders recht fest und schüttelt in kurzen Schlägen in senkrechter Richtung 20 Minuten lang kräftig durch. Die ätherische Alkaloidlösung trennt sich schnell von der alkalischen Flüssigkeit. Man zieht von ersterer mit der vorher verwendeten Pipette 25 *ccm* vorsichtig heraus (entsprechend der Hälfte des ursprünglich verwendeten Alkaloids, also 0,05 *g*) und gibt die ätherische Lösung in eine mit Glasstöpsel versehene enghalsige Flasche von etwa 200 *ccm* Inhalt. Diese war vorher mit 50 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Äther sowie 3 Tropfen Jodeosinlösung beschickt; durch Hinzufügen einiger Tropfen $\frac{n}{100}$ Salzsäure war die durch die Alkalität des Glases bedingte Rotfärbung der Flüssigkeit beseitigt.

Nach dem Hinzufügen der 25 *ccm* ätherischen Lösung wird die dadurch abermals entstandene Rotfärbung durch allmähliches Hinzutropfenlassen der $\frac{n}{100}$ Salzsäure aus einer Bürette hinweggenommen.

Theoretisch sind hierzu erforderlich 17,3 *ccm* $\frac{n}{100}$ HCl, denn ein jeder Kubikzentimeter der letzteren zeigt 0,0028927 *g* Atropin an, 17,3 *ccm* also 0,0028927 . 17,3 = rund 0,05 *g* Atropin. Tatsächlich verbraucht wurden zur Neutralisation der Alkaloidlösung an $\frac{n}{100}$ HCl nach Versuch:

I. 16,8 *ccm*, das sind 0,0028927 · 16,8 = 0,04859736 *g* oder rund **97,2** pCt. an Atropin wiedergefunden. (Walter.)

II. 16,7 *ccm*, das sind 0,0028927 · 16,7 = 0,04830809 *g* oder rund **96,6** pCt. an Atropin wiedergefunden. (Reyonen.)

III. 16,9 *ccm*, das sind 0,0028927 · 16,9 = 0,04888663 *g* oder rund **97,77** pCt. an Atropin wiedergefunden. (Thoms.)

Durch den Ausfall dieser Versuche ist bewiesen, dass die Kaliumwismutjodidmethode der Atropinbestimmung, entsprechend den Angaben meiner ersten Publikation, mit ausreichender Genauigkeit arbeitet. Die Methode wird in den Fällen brauchbar sein, wenn eine Trennung atropinhaltiger Flüssigkeiten von Ammonsalzen bzw. Ammoniak sich als nötig erweist. Ammonsalze geben mit Kaliumwismutjodid keine Fällung. Für Pharmakopöezwecke wird allerdings die Methode, weil zu diffizil, nicht in Frage kommen können. Schon gelegentlich meiner ersten Publikation über diesen Gegenstand habe ich darauf hingewiesen.

## 528. Th. Peckolt-Rio: Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Nachtrag zu den Verbenaceen:

In Berichte der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft 1904, S. 468, bei Lippia urticoides Steud. steht: „30 *g* Blüten per Dampf destilliert, lieferten ätherisches Öl 18,9 *g* = 0,063 pCt.;" es muss dagegen heissen: „30 *kg* frische Blüten liefern per Dampf destilliert 18,900 *g* ätherisches Öl usw."

# Bücherbesprechungen.

564. **Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie.** Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Vierter Band. (Cinchonicin-Ergotinum.)

Um Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich bei der Besprechung des vierten Bandes der Real-Enzyklopädie der Bedeutung dieses epochemachenden Werkes nicht erneut das Wort reden, vielmehr aus der Fülle des Gebotenen nur einige markante Stellen herausgreifen.

Die pharmakognostischen Abhandlungen aus der Feder von Tschirch und Hartwich zeichnen sich, wie seither, durch gründliche Ausführlichkeit aus; sie nehmen entsprechend der Bedeutung der Pharmakognosie innerhalb der Naturwissenschaften einen breiten Raum in der Enzyklopädie ein. Die Ganswindtschen Ausführungen haben dagegen zu meinem persönlichen Bedauern textlich eine gewisse Einschränkung erfahren, wenn ich sie mit den Arbeiten jenes Forschers in den ersten drei Lieferungen vergleiche.

Eine besondere Beachtung verdienen die Alkaloide (Autenrieth) und die eines neugewonnenen Mitarbeiters (Zernik) über neuere Arzneimittel und Reagentien. Die Anführung der Literaturquellen bei den letzteren halte ich angesichts der Beschränkung des Textes für eine dankenswerte Beigabe; leider ist jedoch diese Neuerung nicht vollständig durchgeführt. — Bei den Corrigentien, einem Kapitel, aus dem der Arzt mehr lernen kann als der Apotheker, hätte eine „Illustration" durch Rezeptformeln dazu beigetragen nicht nur die Notwendigkeit derartiger Zusätze, sondern auch die Art ihrer Anwendung zu veranschaulichen. Die neueren „Arzneimittellehren" nehmen gerade hierauf noch viel zu wenig Rücksicht und erfahrungsgemäss werden sachgemässe Rezeptformeln bald Gemeingut der Ärzte. Ich erinnere an dieser Stelle an eine der letzten Sitzungen der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft, in welcher die Corrigentien den Gegenstand einer eingehenden Besprechung bildeten und

auf ihre Bedeutung nicht allein hinsichtlich ihres psychischen Einflusses auf den Kranken hingewiesen wurde.

Corydalisalkaloide (Gadamer), Crocus (Vogl), Curare, von dem besten Kenner der Materie (Böhm), Cyan (Jehn) sind Musterleistungen.

Cyklogallipharsäure (Kunz-Krause) ist geradezu eine Monographie: sie bietet fast mehr als für das Wissen des Apothekers und Arztes erforderlich ist.

Die Darwinsche und Deszendenztheorie geben einen zwar knappen, aber innerhalb des Rahmens des vorliegenden Werkes ausreichenden Überblick über die prinzipiellen Fragen. Ein sehr instruktives Kapitel ist das über die Desinfektion (P. Th. Müller): das Wesen der Methodik wird ungemein deutlich veranschaulicht. Nicht minder verdient Mannichs Destillation volle Beachtung. Der hohen Bedeutung, welche der Digitalis in der materia medica zukommt, wird die Abhandlung des Gegenstandes durch Tschirch gerecht. Krankheiten und deren Erreger genügen allein den Ansprüchen der Apotheker. Die Grenzen über die Ausführlichkeit einzelner Kapitel, sind meiner Ansicht nach nicht gleichmässig gezogen. Die Kenntnis des Ergostates (mit einer Zeile!) beansprucht mindestens das gleiche Interesse wie das Einbalsamieren (mit zwei Seiten) oder das lediglich für die Technik bedeutsame Dekatieren.

Ein abgerundetes Ganzes ist die Bearbeitung des Eisens (B. Fischer), die nicht weniger als 30 Seiten einnimmt, die Elektrizität, galvanische Elemente (Gänge) und die Kosmetik, die in Paschkis einen beredten Vertreter fand.

Aus dem umfangreichen Material dieses Bandes möchte ich noch zwei Bearbeitungen herausgreifen, die wegen ihrer Ausführlichkeit und Sachkenntnis hervorragen: die Einsammlung der Drogen (Tschirch) und den Drogenhandel. Siedler hat mit der Besprechung dieses Kapitels einen wunderbar schönen Abriss über die einschlägigen Verhältnisse geliefert. Wir finden in seinem Aufsatze eine Summe von Erfahrungeu und Kenntnissen niedergelegt, die geradezu imponierend wirken. Die Abhandlung wird wegen der darin entwickelten kaufmännischen Grundsätze die weitgehendste Beachtung bei den praktisch sich betätigenden Apothekern finden. F. Goldmann-Berlin.

---

565. **Lehrbuch der Intoxikationen.** Von Prof. Dr. Rudolf Kobert. Zweite, durchweg neu bearbeitete Auflage. II. Band: Spezieller Teil. 1. Hälfte. Mit 48 Abbildungen im Text. — Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke, 1904.

Auf Seite 69 des Jahrgangs 1903 dieser Berichte war der erste allgemeine Teil des Kobertschen Lehrbuchs der Intoxikationen besprochen worden. Der vorliegende erste Halbband des zweiten, speziellen Teiles, hat gleichfalls nicht nur eine bedeutende Erweiterung, sondern auch eine vollständige Umarbeitung erfahren. Die Anordnung des Stoffes unterscheidet sich nicht unwesentlich von der in der ersten Auflage innegehaltenen. Es werden behandelt zunächst „die den Arzt interessierenden

Sauerstoffverbindungen und deren reizende Derivate", ihnen schliesst sich an die Besprechung der Halogene und ihrer reizenden Verbindungen, dann folgen die „reizenden Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden", die Gruppe des Arsens, Antimons und Phosphors, und schliesslich findet die Gruppe der Schwermetalle zum grösseren Teile Erledigung.

In der Neuauflage haben, wie dies nicht anders zu erwarten stand, die inzwischen zu wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung gelangten Präparate die ihnen zukommende Würdigung erfahren; erwähnt seien beispielsweise Natriumpersulfat, Dimethylsulfat, Hexamethylentetramin, Saccharin, Aspirin und zahlreiche andere neuere Arzneimittel aus der Reihe der Salizylsäure- und Gerbsäurederivate.

Beim Jod wird der Schilddrüsensubstanz in eingehender, durch instruktive Abbildungen erläuterter Darstellung gedacht. Bei den Alkalien und alkalischen Erden findet auch das Radium Erwähnung. Inwieweit die von ihm gebührend hervorgehobene Giftigkeit der Uranverbindungen etwa beigemischten Spuren von Radium zuzuschreiben ist, lässt der Verfasser noch unentschieden.

Was den äusseren Umfang des Werkes betrifft, so genüge der Hinweis, dass es um etwa das Doppelte vergrössert wurde.

Einer kleinen Äusserlichkeit sei noch gedacht, die etwas störend wirkt: der Rechtschreibung des Wortes Calcium. Im vorliegenden Buche ist inkonsequenterweise stets Kalcium zu lesen. F. Zernik-Steglitz.

---

566. **Sammlung Göschen: Chemie.** Anorganischer Teil. Von Dr. Jos. Klein in Mannheim, Vierte verbesserte Auflage. — Leipzig, G. J. Göschen, Verlagsbuchhandlung, 1904. Preis 80 Pf.

Das kleine Buch gibt in gedrängter Kürze einen Abriss der allgemeinen und der anorganischen Chemie. In einem Anhange wird der Spektralanalyse und des Ganges der qualitativen Analyse kurze Erwähnung getan. Es liegt auf der Hand, dass in einem kleinen Büchelchen von 170 Seiten die Fülle des Stoffes in denkbar komprimiertester Form dargeboten werden muss. Die Tatsache indes, dass das kleine Buch nunmehr bereits in der vierten Auflage erscheint, spricht hinlänglich dafür, dass es für die Zwecke, für die es bestimmt ist, vollständig ausreicht, und dass es sich anscheinend eine gewisse Beliebtheit erworben hat.

F. Zernik-Steglitz.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 38.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Protokoll der 140. Sitzung

**abgehalten**

am Donnerstag, den 6. April 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger".

---

Anwesend waren 43 Mitglieder und 7 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Arends, Bergmann, Beysen, Blass, Blell, Bode, Budde, Busse, Eschbaum, Fiebrantz, Giese, Gilg, Goeldner, Goldmann, Herzog, v. d. Heyde, Holz, Katz, Kochs, Lefeldt, Lenz, Leuchter, Liebaldt, Linke, Mannich, Müller, Nothnagel, Piorkowski, Reiss, Remelé, Schade, Scheinert, Schering, Schlüter, Schmidt, Securius, Siedler, Thoms, M. Vogtherr, Winzheimer, Wobbe, Wörner, Wulff; und b) als Gäste die Herren: Behrendt, Cohn, Eschbaum, Göhl, Leyden, Rost, Letiokow.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8½ Uhr unter Begrüssung der erschienenen Mitglieder und Gäste. Insbesondere heisst der Vorsitzende den von seiner Forschungsreise nach Kamerun und Togo vor wenigen Tagen erst zurückgekehrten und in der Versammlung erschienenen Herrn Privatdozenten Dr. W. Busse sowie die auswärtigen Mitglieder Dr. Katz und Securius willkommen. — 5 neue Mitglieder werden in die Gesellschaft aufgenommen. — Sodann hält Herr Dr. Herzog seinen Vortrag: „Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten". In übersichtlicher Reihenfolge schildert der Redner die gesammelten Erfahrungen bei Anwendung der üblichen Extraktionsapparate, sowie den Einfluss von Druck- und Temperaturunterschieden, und ruft durch seine Mitteilungen eine lebhafte und anhaltende Debatte hervor, an denen sich die Herren Katz, Beysen, Scheinert, Lenz, Wobbe, Busse, Bermann, Lefeldt, Arends, Leuchter, Schade, Schmidt und Linke beteiligen. Der Gegenstand interessiert die

Versammlung derartig, dass die Debatte wegen der vorgeschrittenen Zeit einstweilen abgebrochen wird und in der nächsten Sitzung fortgesetzt werden soll. Dieser Umstand sowie der lebhafte Beifall der Versammelten sind der Ausdruck des Dankes für die gebotenen Mitteilungen. — Trotz der späten Abendstunde erhält das Wort Herr Prof. Dr. C. Müller zu seinem Vortrage über: „Die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiete der Bastardforschung, insbesondere über Rassenspaltung bei Kreuzungen". Der Redner führt annähernd folgendes aus: Bastardbildung weist die Vererbung der einen Eigenschaften der Eltern auf und die Spaltung in andere. Man hat versucht, die Artbildung aus der Bastardierung zu erklären, hat diesen Standpunkt aber wieder verlassen, weil er sich unhaltbar erwies, wie aus den Arbeiten von Billardet, Focke, Hugo de Vries, Correns und Kerner sich ergibt. Die Bildung der Bastarde studierten namentlich Correns und der Abt Gregor Mendel. Ersterer stellte zahlreiche Versuche mit den verschiedenen Varietäten des Maises und der Erbsen an, indem er die eine Varietät mit dem Pollen der anderen bestäubte. Er kam zu dem Schlusse, dass die Rassen gleichsam Hybride der Varietäten seien. — Mendel hatte schon vorher gefunden, dass bei der Bastardbildung gewisse Merkmale sich beständig erhielten, während andere wechselten, eventuell verloren gingen. Er nannte die ersteren dominierende, die letzteren rezessive. Correns beobachtete nun genauer das Verhältnis, in dem die Formen mit dominierenden Eigenschaften ständen zu denen mit rezessiven Merkmalen und konnte feststellen, dass nach erfolgter Bestäubung die Bastarde erster Generation in weit überwiegender Anzahl die dominierenden Merkmale aufwiesen. In der zweiten Generation, nach erfolgter Selbstbestäubung, fanden sich auch noch mehr Exemplare mit dominierender, aber auch schon viele mit den rezessiven Merkmalen; von der dritten Generation ab aber zeigte sich das konstante Verhältnis, dass unter den Bastarden 25 pCt. die dominierenden und 25 pCt. die rezessiven Mermale aufwiesen, während 50 pCt. beide Kennzeichen in gleicher Weise enthielten. Wurden diese drei Gruppen durch Selbstbestäubung weiter vermehrt, so zeigte sich das gefundene Verhältnis konstant, so dass aus allen Gruppen 25 pCt. Exemplare mit den dominierenden, 25 pCt. mit den rezessiven Merkmalen und 50 pCt. Mischlinge erhalten wurden. Auf diese Weise entstandene Mischlinge nennt Correns zu Ehren Mendels „mendelnde Bastarde"; er weist nach, dass aller Bastardbildung dieses Mendelsche Spaltungsgesetz zugrunde liegt, und dieses führt schliesslich zum Auftreten bestimmter Rassen als Endergebnis, während die Übergänge meist unbeachtet bleiben, bis sie eine gewisse Konstanz angenommen haben. — Auch

dieser Vortrag erntete rauschenden Beifall; eine Diskussion schloss sich der späten Abendstunde wegen nicht an.

Schluss der Sitzung 10 Uhr 45 Minuten.

| | |
|---|---|
| Thoms, | M. Vogtherr, |
| Vorsitzender. | Schriftführer. |

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Feldhoff, August, Chemiker der Firma J. D. Riedel, Berlin N., Gerichtsstr. 12/13.
Grundke, Th., Apoth.-Bes., Breslau VI, Friedrich Karlstr. 25.
Haase, Dr. Max, Apoth.-Bes., Berlin N. 1, Kastanien-Allee 70.
Liertz, H., Apoth.-Bes., Landau, Pfalz.
Uhl, J., Apoth.-Bes., Germersheim, Pfalz.

---

# Mitteilungen.

## 529. Theodor Lohnstein-Berlin: Demonstration eines neuen Apparates zur Milchfettbestimmung, nebst Bemerkungen zur quantitativen Feststellung des Milchzuckers und des Milcheiweisses.

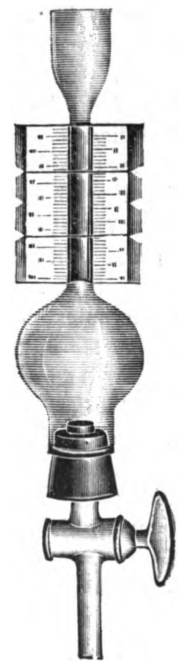
Vorgetragen in der Sitzung am 2. März 1905 vom Verfasser.

Die Untersuchung der Nahrungsmittel ist eine Tätigkeit, die sich mit dem engeren Arbeitsgebiet des Pharmaceuten vielfach berührt und denn auch von den Apothekern gern und mit Erfolg ausgeübt wird. Ich glaube daher auf Ihr Interesse rechnen zu können, wenn ich im Folgenden einige einfache Aufgaben aus der Analyse eines der wichtigsten Nahrungsmittel, der Milch, zum Gegenstand der Besprechung mache.

I. Ich will zunächst einen kleinen Apparat zur Fettbestimmung (erhältlich bei Heinr. Noffke & Co., Berlin SW., Yorkstrasse 19), den ich als Galakto-Lipometer bezeichnet habe, kurz erläutern. Sie wissen, dass wir bereits zahlreiche Methoden zur Bestimmung des Milchfettes besitzen. Der Kürze halber will ich auf dieselben nicht näher eingehen, sondern nur bemerken, dass sie, so weit sie bequem sind, wie die optischen Methoden, nur eine mässige Genauigkeit ermöglichen, während die genaueren Methoden entweder zeitraubend sind, wie das gewichtsanalytische Verfahren, oder aber, wie die Methoden von Soxhlet und Gerber, ein besonderes und nicht gerade billiges Instrumentarium erfordern. Damit hängt es wohl zusammen, dass Milchfettbestimmungen bisher ausser von den speziellen Molkereichemikern von den weiteren Interessenten, wie Ärzten und Apothekern, relativ selten ausgeführt wurden, und aus diesem Grunde suche ich mit meinem Galakto-Lipometer einem wirklich vorhandenen Bedürfnis zu genügen. Wie weit mir dies gelungen ist, das zu entscheiden muss ich natürlich dem sachverständigen Urteil anderer überlassen.

Das Prinzip des Apparates besteht darin, dass das in einem bestimmten Milchquantum enthaltene Fett durch Behandlung der Milch mit Kalilauge und Äther und Verdunstung des letzteren direkt zur Abscheidung gebracht und volumetrisch dargestellt wird; eine

Teilung ermöglicht die unmittelbare Ablesung des Fettgehaltes in Gewichtsprozenten. Der Apparat besteht — von den ihm beigegebenen Nebengeräten abgesehen — aus zwei Teilen, einem an beiden Enden offenen Glasrohr von der aus der Figur ersichtlichen Form und einem Glashahn mit den zugehörigen Rohransätzen, von denen der eine durch einen durchbohrten Kautschukstopfen gesteckt ist; mittels des letzteren werden beim Gebrauch beide Teile miteinander verbunden. Zu dem Ganzen gehört ein Holzbrettchen, dessen eine Fläche durch eine den Längsseiten parallel verlaufende halbzylindrische Nute in zwei gleiche Teile zerfällt, und dessen beide Längsseiten einige Einkerbungen tragen. Auf dem Brettchen sind zwei Teilungen angebracht, links eine Millimeterteilung, rechts eine die Fettprozente angebende Skala; das Skalenbrettchen wird nach Bedarf vermittelst der bekannten, bei der Einwicklung kleiner Pakete benutzten Ringbänder aus Gummi an dem dünnsten Teile des oberen Glasgefässes, dem zylindrischen Messrohr, befestigt und nach dem Gebrauch wieder abgenommen.



Die Ausführung einer Milchfettbestimmung mit diesem Apparat gestaltet sich folgendermassen:

Das dem Apparate beigegebene geteilte Reagensglas wird bis zu dem mit *M* bezeichneten Strich mit der zu untersuchenden (frischen, ungekochten) Milch gefüllt (= 10 *ccm*). Darauf wird bis zum nächsten Strich (*L*) 15prozentige Kalilauge (Liquor Kalii caustici der Apotheken) hinzugefügt (= 1,2 *ccm*). Das Reagensrohr wird jetzt mit dem Kautschukstopfen verschlossen und durch Umschwenken die gleichmässige Verteilung der Lauge bewirkt. Nunmehr wird nach Abnahme des Stopfens bis zum Teilstrich *A* Schwefeläther hinzugegeben, das Reagensrohr wieder fest verschlossen und so lange möglichst ohne Schütteln umgeschwenkt, bis der milchige Charakter des Gemisches verschwunden ist und die Flüssigkeit nur noch schwach opaleszierend erscheint. Jetzt wird der ganze Inhalt des Reagensglases mit Hilfe des beigegebenen Trichters in den Apparat gegossen, nachdem derselbe durch Eindrehen des den Hahn tragenden Kautschukstopfens in den unteren Hals der Kugel zusammengesetzt und der Hahn in die Schlussstellung gebracht ist; der Hahn darf leicht mit einem Schmiermittel, z. B. einem Gemisch

von Vaseline und Wachs, zu gleichen Teilen bestrichen werden, da er nicht direkt mit dem Äther in Berührung kommt und somit eine Beimengung von Teilen des Dichtungsmittels zu der Ätherfettlösung nicht zu befürchten ist. Die nach dem ersten Ausgiessen an der Wand des Reagensrohres haftenden Flüssigkeitsreste werden mit 1—2 *ccm* Äther nachgespült. Ist das geschehen, so setzt man in Ermangelung eines Stativs den Apparat in ein passendes Gefäss, z. B. einen Milchtopf, und wartet einige Minuten ab, bis sich der Inhalt der Kugel in zwei Schichten gesondert hat: eine obere klare, enthaltend die Ätherfettlösung, und die untere trübe, welche die übrigen Milchbestandteile mit der Lauge und etwas gelöst gebliebenem Äther enthält. Nachdem die Schichtenbildung vollendet ist, wird die untere Schicht durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes und Unterstellen eines beliebigen Gefässes zum grössten Teile abgelassen, darauf wird mit Hilfe des Trichters soviel Wasser (man verwende destilliertes oder gewöhnliches, durch Kochen vorher luftfrei gemachtes kaltes Wasser) nachgefüllt, dass die freie Oberfläche der Fettätherschicht etwas unterhalb des oberen Endes der Kugel steht[1]). Nach eingetretener Schichtung lässt man neuerlich die untere Schicht ab und füllt wieder Wasser nach. Ist jetzt die untere Schicht noch etwas trübe, so kann man die geschilderte Prozedur nochmals wiederholen, meist wird man sich jedoch mit dem zweimaligen Ablassen der unteren Flüssigkeitsschicht begnügen können.

Nunmehr bringt man das Lipometer in ein Wasserbad von 45° C., das man sich herstellt, indem man ein passendes Gefäss, z. B. eine gewöhnliche Milchkanne aus emailliertem Blech (nach Abnahme des Deckels), mit entsprechend temperiertem Wasser füllt; man lässt das Wasserbad zunächst ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang) ohne Heizflamme, bis der grösste Teil des Äthers verdunstet und nur noch eine schmale Zone gelblicher Flüssigkeit an der Oberfläche der Kugel über dem Wasser sichtbar ist. Jetzt setzt man die das Lipometer enthaltende Kanne auf einen Dreifuss und zündet die Heizflamme an, als welche man je nach der vorhandenen Einrichtung einen auf kleine Leuchtflamme eingestellten Bunsenbrenner, eine „Petroleumkerze" (kleinstes Petroleumnachtlämpchen) oder das be-

1) Um die Ätherfettschicht von der unteren Schicht leichter zu unterscheiden, kann man noch im Reagensrohr vor dem Umschwenken dem Ganzen etwa 6 Tropfen (0,2 *ccm*) der üblichen alkoholischen Phenolphtaleinlösung (0,1 *g* Phenolphtalein zu 10 *ccm* 70prozentigem Alkohol) hinzusetzen; dadurch wird die untere Schicht wegen ihres Alkaligehaltes dunkelrot; die Ätherschicht erscheint anfangs blassrot, entfärbt sich aber nach einigen Minuten vollständig. Bei den ersten beiden Verdünnungen der unteren Schicht behält diese noch eine blassrote bezw. blassrosa Färbung.

kannte Ölnachtlicht verwendet, wobei man aber auf dem Öl zweckmässig zwei bis drei Kerzchen gleichzeitig schwimmen lässt, da die Wärmequelle ein allmähliches Steigen der Wassertemperatur auf 50—55° C. bewirken soll. Natürlich kann man ausserdem auch durch Variieren der Flammenentfernung vom Boden des Wassergefässes die Temperatur regulieren. Etwa zwei Stunden nach Beginn der Verdunstung ist der Äther bis auf Spuren verjagt, und nun folgt der Schlussakt der Bestimmung, der darin besteht, dass man das auf der Oberfläche des Wassers in der Kugel schwimmende flüssige Milchfett in das Messrohr aufsteigen lässt. Zu diesem Ende nimmt man den Apparat aus dem Wasserbade heraus, setzt den Trichter wieder auf, durch den man zunächst so viel heisses Wasser (das dem Wasserbade entnommen werden kann) in das Lipometer nachfüllt, dass das Milchfett sich am oberen Ende der Kugel ansammelt. Jetzt lässt man nunmehr nach Abnahme des Trichters unter Benutzung der dem Apparate beiliegenden kleinen Tropfpipette vorsichtig weiter heisses Wasser nachfliessen, bis sich das Milchfett in Form einer dünnen Säule ganz im Messrohr befindet. Man hat dabei darauf zu achten, dass das einfliessende Wasser nur an einer Seite der Messrohrwand herabläuft, damit es nicht durch Ausfüllung des ganzen Querschnittes dem aufsteigenden Fett den Weg versperre. Zu dem Ende hält man den Apparat etwas schräg, setzt die Spitze der Pipette direkt an einer Stelle der Innenwand des Rohres in dem oberen konischen Übergangsteile auf und entleert die Pipette dann durch langsam sich einschleichenden Druck auf die Gummikappe.

Zum Schluss bringt man die zu dem Apparat gehörige, auf dem Holzbrettchen befindliche Skala an das Messrohr. Man liest in der Weise ab, dass man die Länge der Fettsäule in Millimetern feststellt, wozu die links befindliche Millimeterteilung dient; darauf sucht man auf der rechten Skala die Zahl auf, welche der gefundenen Millimeterzahl gegenübersteht; diese stellt den gesuchten Fettprozentgehalt dar. Einer Länge der Säule von 27 *mm* entspricht z. B. der Fettgehalt 3,0 pCt.

Eine Reihe von Bestimmungen, in denen die Ergebnisse des neuen Apparates mit der gewichtsanalytischen Methode in der Modifikation nach Hoppe-Seyler verglichen wurden, hat mir zufriedenstellende Resultate ergeben; die Differenz der beiden Zahlen betrug durchschnittlich weniger als 0,1 und überschritt niemals 0,2.

Auch zur Bestimmung des Fettgehaltes der Butter, also als Butyro-Lipometer kann der Apparat verwendet werden. Man verfährt dazu folgendermassen:

Man bringt (zur Vermeidung von Verlusten) 0,5 *g* der zu unter-

suchenden Butter direkt in den Apparat, indem man den oberen Teil des Lipometers als Wägegefäss benutzt. Man deponiert die Butter in der Nähe des oberen Endes der Kugel (von deren unterer weiten Öffnung aus) und verschliesst letztere mit dem Kautschukstopfen, aus dem vorher das Hahnrohr entfernt ist. Zur Wägung genügt eine Apothekenhandwage mit Hornschalen, wobei der Stopfenverschluss das stabile Lagern der Kugel auf der Schale ermöglicht. Die verdünnte Lauge (etwa 20 *ccm* Wasser und 2,4 *ccm* 15 prozentige Kalilauge) wird dann nach Ansetzen des Hahnteiles bei Schlussstellung desselben direkt ins Lipometer gebracht und der Apparat in ein Wasserbad von 50—60° C. gesetzt, wobei alsbald das Butterfett als flüssige Schicht sich oberhalb der alkalischen die anderen Bestandteile der Butter aufnehmenden Flüssigkeit ansammelt. In der bei der Milchfettbestimmung angegebenen Weise wird nunmehr die Fettsäule in das Messrohr gebracht. Man ermittelt jetzt die der Länge der Fettsäule entsprechende Milchfettprozentzahl und multipliziert dieselbe mit dem Faktor 20,6; die so erhaltene Zahl ist der Fettprozentgehalt der Butter.

Noch einige Worte über einen nur scheinbar nebensächlichen Punkt, die Reinigung des Apparates. Bei einem häufiger zu benutzenden Instrument muss dieselbe leicht und schnell ausführbar sein, und das ist bei dem Lipometer vermöge seiner Zerlegung in die beiden durch den Stopfen verbundenen Teile auch der Fall. Und zwar verfährt man folgendermassen:

Während die Fettsäule noch flüssig ist, wird so viel heisses Wasser in den Apparat gegossen, dass das Fett sich in dem breiteren obersten Abschnitt des Rohres ansammelt. Von dort nimmt man es einfach mit einem es einsaugenden Wattebausch fort, kehrt den Apparat um, öffnet den Hahn, so dass der übrige, aus heissem Wasser bestehende Inhalt gleichfalls ausläuft. Man kann nochmals mit heissem Wasser nachspülen, nimmt den Apparat dann auseinander und geht zum Abtrocknen direkt mit einem Tuche in die Kugel ein. Das Messrohr trocknet man dadurch, dass man einen entsprechend dünnen Wattedocht einführt, eventuell mit Hilfe einer Pincette. Nach mehrmaligem Gebrauch kann man zur gründlichen Reinigung des Apparates, speziell der inneren Messrohrwand, noch etwas Äther verwenden, mit welchem man die Watte vorher tränkt. Die ganze Reinigung vollzieht sich in wenigen Minuten.

II. Ich wende mich nunmehr zu dem zweiten Teile meines Themas, der quantitativen Bestimmung des Milchzuckers. Auch hier war ich von dem Bestreben geleitet, die bisher gangbaren Methoden, natürlich ohne Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Resultats, durch eine einfachere bezw. billigere zu ersetzen. Die

Bestimmung des Milchzuckers erfolgte bisher, ganz analog dem Verfahren beim Harnzucker, im wesentlichen auf zwei Wegen, nämlich entweder durch den Polarisationsapparat oder durch ein auf der Reduktion alkalischer Kupferlösung beruhendes Verfahren, das letztere meist in der von Soxhlet herrührenden Modifikation. Die erste dieser Methoden erfordert einen teuren Apparat und ist wegen gewisser Schwierigkeiten, die sich aus der bei ihr nötigen Behandlung der Milch mit Bleiessig hinsichtlich der Umrechnung auf das ursprüngliche Volumen ergeben, nicht einmal besonders genau; die zweite erfordert viel Zeit und grosse Übung im chemischen Arbeiten und eine Reihe von Gerätschaften, die sie als eigentlich nur im Laboratorium ausführbar erscheinen lassen. Wenn Sie, meine Herren, im allgemeinen auch wohl über die nötige Gewandtheit als Analytiker verfügen, so wird Ihnen, denke ich, eine einfachere und weniger umständliche Methode zur Bestimmung des Milchzuckergehalts dennoch willkommen sein, und eine solche glaube ich in dem nunmehr zu schildernden Gärungsverfahren gefunden zu haben, zu dessen Durchführung jedes zuverlässige, sonst zur Ermittelung des Harnzuckergehalts dienende Gärungssaccharometer genügt, z. B. das von mir angegebene Präzisions-Gärungssaccharometer für unverdünnte Urine.

Die chemische Voraussetzung der Methode ist folgende: Der Milchzucker ist mit Bierhefe und Bäckerhefe (Presshefe) nicht direkt gärungsfähig, wird aber durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in gleiche Moleküle Galaktose und Traubenzucker zerlegt, ein Vorgang, der durch die chemische Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

symbolisiert wird. Der Traubenzucker vergärt mit den genannten Hefeprodukten direkt, die Galaktose mit Presshefe, auf die allein sich meine Erfahrung erstreckt, erst sekundär; lässt man nämlich nach Beendigung der Dextrosegärung, die bei 32—38° C. höchstens 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, das Saccharometer noch länger stehen, so beginnt nach 10—20 Stunden eine weitere Gärung, kenntlich am erneuten Steigen des Quecksilbers, die 2—3 Tage anhält und fast die gleiche Menge Gas erzeugt wie die Traubenzuckergärung. Für unser Verfahren kommt nur diese letztere, die ja schnell beendet ist, in Betracht; die sekundäre Galaktosegärung wollte ich nur des wissenschaftlichen Interesses wegen erwähnen, da sie mir bisher unbekannt gewesen zu sein scheint.

Die Methode selbst, bei der die bestgeeignete Säuremenge durch besondere Versuche festgestellt wurde, gestaltet sich folgendermassen:

5 *ccm* Milch werden in einen kleinen, 10 *ccm* haltenden, in

Zehntelkubikzentimeter geteilten Messzylinder eingefüllt, dazu 0,4 *ccm* 25prozentiger Salzsäure mit einer graduierten, 1 *ccm* haltenden Messpipette hinzugegeben[1]), der Messzylinder darauf in ein Wasserbad gestellt, dem man zur Erhöhung der Siedetemperatur einige Esslöffel Stassfurter Badesalz zusetzt. Dadurch erreicht man, dass, wenn jetzt das Wasserbad auf Siedetemperatur gebracht wird, die Flüssigkeit im Messzylinder, deren Temperatur wegen der dicken Wandung des letzteren immer einige Grade niedriger als die des Bades ist, sich auf annähernd 100° einstellt. Nachdem der Messzylinder im siedenden Salzwasserbade etwa 30 Minuten geblieben ist, wird er herausgenommen und durch Hineinstellen in kaltes Wasser rasch abgekühlt. Zwecks Neutralisierung der sauren Flüssigkeit wird jetzt 1 *ccm* 15proz. Kalilauge (Liquor Kali caustici) mit der Pipette in den Messzylinder gegeben und endlich das Ganze mit destilliertem oder gewöhnlichem Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. Während der geschilderten Prozeduren haben sich natürlich Eiweiss- und Kaseingerinnsel in dem Milchgemisch gebildet, dieselben sind sehr fein verteilt und werden ruhig in der Flüssigkeit gelassen, die nach Auffüllung auf 10 *ccm* durch Schütteln des mit dem Finger verschlossenen Messzylinders homogen gemacht wird. Ist dies geschehen, so wird der ganze Zylinderinhalt in ein kleines Gefäss, am einfachsten ein Einnehmegläschen, umgegossen und diese Flüssigkeit in bekannter Weise der Bestimmung im Gärungssaccharometer unterworfen. Ich betone dabei ausdrücklich, dass die Eiweissgerinnsel die Gärung nicht im mindesten beeinträchtigen. Nach 2—$2^1/_2$stündigem Verweilen in dem auf 32—38° C. gehaltenen Wasserbade wird der Apparat herausgenommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt und nunmehr der Traubenzuckergehalt abgelesen. Die abgelesene Zahl, mit 4,33 multipliziert, gibt den gesuchten Milchzuckergehalt.

Der oben genannte Faktor 4,33 verlangt noch einige Worte zu seiner Erklärung. Aus der oben mitgeteilten Reaktionsgleichung folgt, dass theoretisch die Hälfte des Milchzuckers in Traubenzucker umgewandelt wird, und da die Flüssigkeit nach erfolgter Inversion und Neutralisation noch auf das Doppelte verdünnt wird, so müsste, falls der Vorgang genau der Theorie entsprechend abliefe, bei Bezeichnung des Milchzuckergehalts mit $p$ der Trauben-

1) Stellt man sich eine verdünntere Salzsäure durch Zusammengiessen von 50 *g* Acid. hydrochl. (25 pCt.) und 68 *g* Aqua destill. her, so wird 1 *ccm* dieser verdünnten Salzsäure genau durch 1 *ccm* 15prozentiger Kalilauge neutralisiert. Hält man sich eine solche Lösung vorrätig, so kommt man also mit einer 1 *ccm* haltenden Vollpipette aus. Zur Not — bei sorgfältiger Einstellung — genügt auch der Messzylinder für die Zumessung von Säure und neutralisierendem Alkali.

zuckergehalt der in das Saccharometer gebrachten Flüssigkeit $= \frac{p}{4}$ sein, die im Saccharometer abgelesene Zahl somit mit 4 multipliziert werden. Eine Reihe von Versuchen, die ich zur Prüfung dieser Folgerung mit künstlichen Milchzuckerlösungen angestellt habe, ergab jedoch ausnahmslos ein geringeres Steigen der Quecksilbersäule im Saccharometer, und zwar musste man, um auf den wirklichen Milchzuckergehalt zu kommen, die abgelesene Dextrosezahl mit einem Faktor multiplizieren, der in den einzelnen Fällen zwischen 4,20 und 4,50 schwankte und dessen Mittelwert auf 4,33 festgestellt wurde. Auch eine Verlängerung des Kochens mit Salzsäure von einer halben Stunde auf eine Stunde änderte hieran nichts. —

Das geschilderte Verfahren ist einfach und stellt an die Geschicklichkeit, Übung und Zeit des Untersuchers äusserst mässige Anforderungen; es verdient gewiss neben den bisher gebräuchlichen Methoden zur Ermittelung des Milchzuckers Berücksichtigung.

III. Wenn man zu den beiden Bestimmungen des Fettes und des Zuckers in der Milch noch eine dritte hinzunimmt, so hat man drei Daten in der Hand, die eine für die Praxis ausreichende Beurteilung des Nährwertes der betreffenden Milch ermöglichen. Da nämlich der Gehalt an anorganischen Salzen, die sich im wesentlichen aus Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd einerseits und aus Salzsäure und Phosphorsäure andererseits aufbauen, bei der Milch einer bestimmten Tierart keinen grossen Schwankungen unterliegt, so genügt für praktische Zwecke die Feststellung des Gehalts der Milch an den drei Hauptnährstoffen, d. h. es ist neben dem Fett und dem Milchzucker noch die Eiweissmenge zu ermitteln. Letzteres kann entweder direkt durch Ausfällung oder indirekt durch Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl geschehen; beides umständliche Verfahren, die Übung im analytischen Arbeiten bedingen. Man kann jedoch dieser Methoden entraten, wenn man statt ihrer die ja ohnehin zu jeder Milchuntersuchung gehörige Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch ausführt; wenn man nämlich den Salzgehalt der Milch mit einem Mittelwerte ansetzt, so kann man aus dem spezifischen Gewicht, dem Fett- und dem Milchzuckergehalt das Eiweiss durch Rechnung ermitteln. Hierzu dient eine von mir aufgestellte Formel, auf deren Herleitung ich der Kürze halber heute nicht eingehen will; sie lautet für Kuhmilch:

$$\underset{\text{Eiweissgehalt}}{e} = \frac{d - dw}{0{,}0028} - 2{,}29 - 1{,}34\,z + 0{,}277\,f,$$

in ihr bedeutet $d$ das spezifische Gewicht der Milch (bezogen auf Wasser von 4° C.), $dw$ das spezifische Gewicht des Wassers bei der

Untersuchungstemperatur, $z$ den Milchzuckergehalt und $f$ den Fettgehalt. Für **Frauenmilch** ist sie ganz ähnlich:

$$e = \frac{d-dw}{0{,}0028} - 1{,}2 - 1{,}34z + 0{,}277f;$$

die Verschiedenheit des zweiten Gliedes erklärt sich dadurch, dass die Frauenmilch einen erheblich niedrigeren Aschengehalt hat als die Kuhmilch. Die Formeln sind leicht zu berechnen; die nötigen Werte von *dw* kann man jedesmal aus einem der zahlreichen Tabellenwerke entnehmen oder sich auch, auf vier Stellen abgekürzt, für die wenigen in Betracht kommenden Temperaturgrade eine kleine Handtabelle zusammenstellen.

Was die Bestimmung des spezifischen Gewichts anlangt, so gibt es bekanntlich besondere, für die Milch konstruierte Skalen-Aräometer, die sogenannten Laktodensimeter, doch erfordern dieselben wegen ihrer langen Spindel grosse Flüssigkeitsmengen, wie sie für Kuhmilch zwar stets, aber nur selten für **Frauenmilch** zur Verfügung stehen. Gerade in den Fällen, in denen sich die Notwendigkeit der Untersuchung der letzteren auf ihren Nährwert herausstellt, nämlich bei schlechtem Gedeihen von Brustkindern, pflegt die Milchquelle der Mutter- oder Ammenbrust nur spärlich zu fliessen, und es gelingt dann oft nur mit Mühe, derselben unter Zuhilfenahme der Milchpumpe 10—20 *ccm* zu entziehen. In diesen Fällen muss man das spezifische Gewicht mit der **Mohrschen** Wage oder mit dem Pyknometer ermitteln; bei Mengen von etwa 30 *ccm* ab aufwärts ist auch das von mir vor längerer Zeit angegebene Präzisions-Urometer gut verwendbar. Wenn man das spezifische Gewicht zuerst bestimmt, kann man die dazu dienende Milch für die weiteren beiden Untersuchungen auf den Fett- und Milchzuckergehalt benutzen; man kommt dann mit 15 *ccm* Milch aus. Hat man, wie gelegentlich bei Frauenmilch, noch weniger Material, so muss man verdünnen und wird, wenn die Verdünnung, die natürlich in Rechnung zu stellen ist, das Doppelte nicht übersteigt, immer noch für die Praxis leidlich brauchbare Resultate erzielen[1]).

Sie werden, meine Herren, mit den besprochenen drei Bestimmungen stets auskommen, wenn es sich darum handelt, ein Urteil über den Nährwert der betreffenden Milch zu erlangen; wer nach grösserer Vollständigkeit strebt, könnte als vierte Bestimmung noch den Trockenrückstand oder den Aschengehalt ermitteln; das

1) In der obigen Gleichung nimmt bei Verdünnung das absolute Glied andere Werte an; bei doppelter Verdünnung ist für dieses zu nehmen: bei **Frauenmilch** anstatt 1,2 der Wert 0,5; alles andere in der Formel bleibt unverändert, falls $d$, $z$ und $f$ auf die **verdünnte** Milch bezogen werden.

hätte den Vorteil, dass in unsere Gleichung anstatt eines Mittelwertes der direkt gefundene Wert für den Gehalt an anorganischen Salzen eingeführt werden könnte, würde aber wohl in keinem Falle die für das Eiweiss durch Rechnung erhaltene Zahl um mehr als 0,1—0,2 ändern, das Urteil über den Nährwert der untersuchten Milch also nie wesentlich anders gestalten können.

Damit bin ich am Ende und habe nur noch die Hoffnung auszusprechen, dass Sie das Vorgetragene in Ihrer beruflichen Tätigkeit verwenden können.

---

## 530. J. Herzog-Berlin: Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Vorgetragen in der Sitzung am 6. April 1905 vom Verfasser.

---

Veranlassung zu nachstehend geschilderten Versuchen gab ein Extraktionsapparat, welchen die Firma L. v. Bremen, Hamburg, dem hiesigen Pharmazeutischen Institut zur Prüfung übersandt hatte. Besagter Extraktionsapparat ist von Herrn Dr. W. Bruns, Elberfeld, konstruiert und ausführlich in der Apotheker-Zeitung, Nr. 91 des Jahrgangs 1904, geschildert worden. Herr Dr. Bruns sagt in dieser Schilderung nach längeren theoretischen Ausführungen über den Druck in Flüssigkeiten, dass es ihm gelungen ist, einen Apparat herzustellen, dessen innerer Arbeitsraum leicht und kostenlos mit Hilfe der Wasserleitung unter den Druck zu setzen ist, welchen das Wasser in der Leitung besitzt, d. h. im Mittel 3 bis $3^1/_2$ Atmosphären. Der Apparat soll vermöge des so erzeugten Drucks besonders geeignet sein zur Extraktion von Vegetabilien, zur Lösung fester Stoffe und zum Auswaschen von Niederschlägen.

Von Herrn Professor Dr. Thoms beauftragt, die erbetene Prüfung des Apparates vorzunehmen, kam ich zu dem überraschenden Ergebnis, dass der Druck die Extraktion nicht vorteilhaft, sondern in den meisten Fällen recht ungünstig beeinflusst, indem er den Extrakgehalt der Auszüge nicht erhöht, sondern wesentlich vermindert, dass daher die Extraktionsmethoden unter Druck durchaus zu verwerfen sind.

Da dieses Ergebnis althergebrachten Anschauungen widerspricht, und somit ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen dürfte, da ferner zum Vergleich der Resultate die übrigen Extraktionsmethoden

von mir herangezogen werden mussten, halte ich es für angebracht, das Ergebnis meiner Untersuchungen zu veröffentlichen, um so in vergleichender Übersicht den Wert der hauptsächlichsten Extraktionsmethoden zu beleuchten.

„Die Bereitung der Extrakte — sagt Mohr in seinem trefflichen Lehrbuch der pharmaceutischen Technik — hat von jeher die praktischen Pharmaceuten viel beschäftigt und zu vielerlei Vorschlägen und Verbesserungen geführt.“ Die ersten massgebenden theoretischen Grundsätze über die Natur der Extrakte und die dadurch bedingte Herstellung derselben hat Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie (Band III, S. 553) zusammengestellt. Er betont hier vor allem, dass die Extrakte einen tiefgehenden Einfluss erleiden durch den Einfluss der Luft und durch zu hohe Temperaturen beim Eindampfen. Da diese Leitsätze stets in Geltung blieben, musste das Bestreben der Pharmaceuten darauf gerichtet sein, möglichst unter Abschluss der Luft mit dem geringsten Quantum von Flüssigkeit die grösste Ausbeute an Extraktivstoffen zu erhalten. Nur so konnte das Eindampfen verhindert oder doch auf das geringste Mass reduziert werden.

Die Bereitung der Extrakte fand zunächst statt durch das „Abkochen“ resp. durch Infusion, Maceration oder Digestion, worauf die Trennung des Auszuges von der Droge durch mehr oder weniger primitive Kräuterpressen geschah.

Die erste wichtige Neuerung, die damals ungeheures Aufsehen erregte, stammte vom Grafen Real, welcher die sogenannte „Real'sche Presse“ einführte. Dieser Apparat besteht bekanntlich aus einem Zylinder, der unten einen Abflusshahn trägt, und dessen Deckel mit einem Rohr verbunden ist, das so hoch wie möglich, oft durch drei Etagen geführt wurde. Nachdem die Droge in den Zylinder gegeben war, wurde der ganze Apparat, auch das Rohr mit Flüssigkeit gefüllt, so dass die Droge während der Extraktion einem beträchtlichen Flüssigkeitsdruck (10 *m* des Rohrs entsprechen ungefähr einer Atmosphäre) ausgesetzt blieb. Graf Real verfolgte bei der Konstruktion dieses Apparates vor allem die Absicht, durch den Druck ein vollständigeres Eindringen der Flüssigkeit in die Pflanzenteile und somit eine vollkommenere Extraktion zu erreichen. Diese Absicht ist ihm, wie wir nachher sehen werden, ganz und gar nicht geglückt. Trotzdem hat er mit seinem Apparat eine höchst wichtige Neuerung geschaffen, denn er hat hier zum ersten Mal das Prinzip eingeführt, die Trennung des Auszuges von der Droge nicht durch „Abpressen“, sondern durch „Verdrängung“ mittels frischer, nachströmender Flüssigkeit herbeizuführen. Die Real'sche Presse ist daher — und das muss ganz besonders hervor-

gehoben werden — der erste Verdrängungsapparat, der erste Perkolationsapparat, freilich mit Druckvorrichtung.

Die vielen Umstände, welche das bis zum Dach führende Rohr, die leicht entstehende Undichtigkeit des Apparates mit sich führten, liessen die Realsche Presse in der Praxis nie recht aufkommen. Es wurden deshalb manche Veränderungen, vermeintliche Verbesserungen publiziert. Ein Vorschlag z. B. ging dahin, eine Druckpumpe mit dem Deckel der Realschen Presse zu verbinden und so Luft über der Flüssigkeit zusammenzupressen. (Dieser Apparat war gewissermassen ein Vorläufer des von Herrn Dr. Bruns konstruierten, es war ein Luftdruckapparat, gegenüber dem Wasserdruckapparat des Herrn Dr. Bruns.)

Viel bekannter wurde die sogenannte Romershausensche Luftpresse, deren Prinzip darin bestand, dass der Auszug mit Hilfe eines Vakuums von der Droge abgesaugt wurde. — Ich möchte an dieser Stelle einschalten, dass ich, ohne von der Konstruktion des alten Romershausen eine Ahnung zu haben, auch auf den Gedanken des Vakuums verfiel, mir viel von diesem Hilfsmittel versprach und einen entsprechenden Apparat baute. Die Resultate, die ich erhielt, waren freilich kläglich, denn ich konnte mit einer guten Wasserstrahlpumpe nicht so viel Flüssigkeit abziehen, als die schlechteste Kräuterpresse liefert. Denselben Misserfolg hatte ich, als ich vermittels einer starken Radfahrpumpe einen Luftdruckapparat konstruierte und in einem Zylinder, der mit der Droge und dem Menstruum fast angefüllt war, die Luft zusammenpresste. Erst später, als ich mich mit der Materie eingehender beschäftigte und die alte, darüber vorhandene Literatur durchlas, sah ich zu meinem Erstaunen, dass „alles schon dagewesen“.

Nunmehr, etwa im Jahre 1833, nahmen französische Pharmazeuten den von Real eingeführten Gedanken mit grossem Eifer und Lebhaftigkeit auf. Boullay, Robiquet, Boutron usw. arbeiteten entsprechende Konstruktionen aus. Sie nahmen einfach das Realsche Rohr fort, liessen im allgemeinen den Zylinder bestehen, und schafften so primitive Perkolationsapparate.

Boullay war auch derjenige, welcher die Bezeichnung „Methode de Deplacement“ einführte und so der „Verdrängungsmethode“ den äusserst prägnanten Namen gab. — Jedenfalls war das Perkolationsverfahren damals bereits soweit ausgearbeitet, dass Mohr (wieder in seinem Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, Seite 107) ernsthaft die Vorteile der „Verdrängung“ gegenüber der Methode des „Auspressens“ diskutierte. Er kommt freilich noch zu dem Schluss, „dass das Auspressen mit zweckmässig konstruierten Vorrichtungen vor jeder Art der Verdrängung durch Flüssigkeiten den Vorzug verdient“.

Das Urteil des praktischen Mannes wäre wohl wesentlich anders ausgefallen, wenn das Perkolationsverfahren schon damals auf der Höhe gestanden hätte, auf die es die Amerikaner heute gestellt haben. Die Amerikaner haben die Pläne der französischen Pharmazeuten aufgenommen und nur wenige, aber sehr wichtige Veränderungen eingeführt: Sie haben eine bestimmte konische Form für den Apparat, eine feine Pulverisierung der Droge und ein langsames, in der Zeitfolge genau bestimmtes Abtropfen des Auszuges vorgeschrieben resp. anempfohlen. Die Folgen dieser unscheinbaren Verbesserungen sind so wesentliche, dass, wie auch meine nunmehr folgenden Versuche zeigen, das Perkolationsverfahren wohl das der Zukunft genannt werden kann. — Ich bemerke dabei, dass ich bei den folgenden Extraktionen selbstverständlich bemüht war, alle störenden Nebenbedingungen fernzuhalten. Bei den Parallelversuchen wechselten allein die Methoden, während die Länge der Einwirkungszeit, die herrschende Temperatur, die angewandten Drogen ebenso wie die verwendeten Flüssigkeiten dieselben blieben.

Bei meinem ersten Versuch stellte ich das Extraktionsverfahren unter Druck nach Dr. Bruns in Parallele mit der einfachen Maceration.

## I. Versuch.

Es wurden zweimal 500 *g* Rad. gentian. gr. mod. pulver. mit je 750 *g* Spirit. dil. angerieben, und die erste Portion im Druckapparat, die zweite in einer einfachen Flasche 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde zunächst die Flüssigkeit im Druckzylinder durch die sehr praktische Pressvorrichtung des Apparates herausgetrieben, dann nach Reinigung des Zylinders die zweite durch Maceration erhaltene Portion hineingegeben und durch dieselbe Pressvorrichtung abgepresst. Es waren somit die beiden Portionen ganz gleich behandelt, nur dass die eine unter dem Überdruck von 3 Atmosphären, die andere unter normalem Luftdruck gestanden hatte. Das Ergebnis für den Druckapparat war ein sehr ungünstiges:

Ia: Im Druckapparat 500 *g* Rad. gent. gr. pulv. mit 750 *g* Spirit. dil. 24 Stunden unter 3 Atmosphären Druck stehen gelassen und durch den Druckapparat abgepresst.

Filtrat . . . . 445,0,
Spezif. Gewicht . 0,957,
Trockenextrakt . 77,0.

Ib: Einfache Maceration von 500 *g* Rad. gentian. mit 750 *g* Spirit. dilut. Ebenfalls 24 Stunden Einwirkungszeit. Dann ebenso abgepresst wie bei Ia.

Filtrat . . . . 438,0,
Spezif. Gewicht . 0,964,
Trockenextrakt . 82,0.

Bei dem Versuch Ia resultierte also ein Trockenrückstand von 77,0, bei Versuch Ib ein solcher von 82,0. Das heisst, der Druck von $3^1/_2$ Atmosphären hatte eine Einbusse von ca. 6 pCt. erzielt, und die Maceration in der einfachen Flasche hatte ein um so viel besseres Resultat herbeigeführt als die Extraktion in dem Druckapparat des Herrn Dr. Bruns!

## II. Versuch.

Schon der historischen Kuriosität wegen und dann auch, weil dieses Verfahren am ehesten vor Täuschungen schützt, konstruierte ich eine Real'sche Presse, indem ich im Keller des Pharmazeutischen Instituts einen Scheidetrichter auf eine feste Grundlage stellte, und die obere Mündung des Scheidetrichters mit einem Rohr verband, das 15 *m* in die Höhe führte. Daneben stellte ich einen einfachen Perkolator auf. In jeden Apparat füllte ich in geeigneter Weise 750 *g* Rad. gentian. und 1950 *g* Spirit. dilut. Durch ein Manometer überzeugte ich mich, dass im Innern der Real'schen Presse, also des Scheidetrichters, ein Druck von $1^1/_2$ Atmosphären herrschte. Nach 6 Tagen liess ich gleichmässig die Auszüge abtropfen und erhielt wieder Zahlen, die das Ergebnis des Versuches I vollauf bestätigten:

IIa: 750 *g* Rad. gentian. mit 1950 *g* Spirit. dilut. im Perkolator unter Druck von $1^1/_2$ Atmosphären 6 Tage behandelt.

| | |
|---|---|
| Filtrat | 980,0, |
| Spezif. Gewicht | 0,949, |
| Trockenextrakt | 165,0. |

IIb: Im Perkolator ohne Druck ebenfalls 750 *g* Rad. gentian. mit 1950 *g* Spirit. dil. 6 Tage behandelt.

| | |
|---|---|
| Filtrat | 995,0, |
| Spezif. Gewicht | 0,971, |
| Trockenextrakt | 193,0. |

Ich möchte bemerken, dass das Resultat für die Real'sche Presse hier ein besonders ungünstiges ist und dass der Druck um so ungünstiger zu wirken scheint, je länger die Einwirkung stattfindet.

## III. Versuch.

Im dritten Versuch habe ich die Extraktion unter Druck, die einfache Maceration mit darauffolgendem Abpressen, und die Perkolation in Parallele gestellt:

IIIa: In einfacher Flasche 750 *g* Rad. gentian. mit 1950 *g* Spirit. dil. 4 Tage maceriert und dann mit einer Differential-Hebelpresse abgepresst.

| | |
|---|---|
| Filtrat | 1530,0, |
| Spezif. Gewicht | 0,931, |
| Trockenextrakt | 174,0. |

IIIb: Im Druckapparat des Herrn Dr. Bruns 750 *g* Rad. gentian. mit 1950 *g* Spirit. dil. 4 Tage behandelt, dann mit Wasserdruck abgepresst:

| | |
|---|---|
| Filtrat | 1415,0, |
| Spezif. Gewicht | 0,922, |
| Trockenextrakt | 153,0. |

IIIc: Im Perkolator ebenfalls 750 *g* Rad. gentian. mit 1950 *g* Spirit. dilut. 4 Tage behandelt.

Filtrat . . . . 1005,0,
Spezif. Gewicht. 0,958,
Trockenextrakt . . 185,0.

Die aus diesem Versuch resultierenden Zahlen erscheinen mir zur Beurteilung der Extraktionsmethoden sehr wichtig. Zunächst beleuchten sie wieder die Unbrauchbarkeit des Extraktionsverfahrens unter Druck. Ferner gestatten sie einen Vergleich zwischen der Maceration, verbunden mit darauffolgendem Abpressen und der Perkolation. Bei letzterer hatte ich ein Filtrat von 1005 *g* erhalten, bei der Maceration dank der guten Presse ein Filtrat von 1530 *g*. Aber die durch Verdrängung gewonnenen 1005 *g* Filtrat enthielten den grössten Trockenrückstand und eine grössere Extraktmenge als die durch Abpressen gewonnenen 1530 *g*! Zunächst erscheint dieses Resultat so überraschend, dass fast ein Irrtum in der Versuchsreihe angenommen werden muss. Bei näherem Überlegen aber leuchtet der Grund dieses Ergebnisses und damit die im allgemeinen grosse Überlegenheit der Perkolation vor der Maceration ein. Bei letzterer geben die Pflanzenteile nach Lösungsvorgängen durch Diffusion allmählich ihre Extraktivstoffe an die umgebende Flüssigkeit ab. Würde diese Lösung und Diffusion vollständig vor sich gehen, so würde die in den Vegetabilien zurückbleibende Flüssigkeit noch immer denselben Extraktgehalt besitzen als der abgepresste Auszug. Da aber diese Auslaugung bei der relativ kurzen Einwirkungszeit nie vollständig geschieht, so bleibt gerade der stärkste Auszug in den pflanzlichen Zellen zurück. Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich leicht überzeugen, wenn man genau den Pressvorgang beobachtet: Der Auszug wird nämlich um so dunkler, je mehr man die Presse anzuziehen gezwungen ist.

Bei der oben beschriebenen Maceration hatte ich von den 1950 *g* angewandter Flüssigkeit 1530 *g* wiedergewonnen, 420 *g* waren also verloren gegangen. Diese verlorenen 420 *g* hatten aber den relativ grössten Extraktivgehalt besessen und zurückbehalten! — Anders bei der Perkolation. Während des Stehens sinken die stärker gesättigten Flüssigkeitsschichten herunter, je höher nach oben, je schwächer sind die Auszüge, und über der Droge lagert noch eine Schicht fast unverbrauchter Flüssigkeit. — Wird durch Öffnen des Hahns die „Verdrängung“ eingeleitet, so sinken die Schichten des schwächeren Auszugs und schliess-

lich die unverbrauchte Flüssigkeit auf die schon zum Teil ausgelaugte Droge und führen so eine immer stärkere Erschöpfung herbei. Das Extrahieren bleibt hier also nicht bei einem gewissen Grade stehen, sondern geht theoretisch bis zur vollständigen Erschöpfung fort.

Bei der Perkolation des Versuchs IIIc hatte ich 1950 *g* Flüssigkeit angewendet, 1005 *g* zurückerhalten, also 945 *g* in der Droge zurückgelassen. Aber diese verlorenen 945 *g* bildeten nur noch einen schwachen Auszug, der grösste Teil des Extraktgehaltes war in der abgetropften Flüssigkeit gewonnen worden. Die Perkolation hatte also erstens den relativ konzentriertesten Auszug, zweitens die absolut grösste Extraktmenge ergeben!

Es erhellt aus diesen und ähnlichen Versuchen, dass die Perkolationsmethode in ihrem grossen Wert gerade zur Bereitung von Tinkturen noch immer unterschätzt wird. Sie birgt freilich den Nachteil, dass zuletzt ein recht beträchtliches Quantum von Menstruum in der Droge zurückbleibt. Aber hier kann ergänzend die Presse eingreifen. — Ferner wird gegen die durch Perkolation erhaltenen Tinkturen eingewendet, dass sie sehr zum „Absetzen" neigen. Aber diese Eigenschaft kommt erstens allen Tinkturen zu, so dass ein „mehr" oder „weniger" sich schwer nachweisen lässt, zweitens würde das stärkere Absetzen der durch Perkolation gewonnenen Tinkturen nur beweisen, dass sie gehaltreicher und deshalb besonders vor Temperaturschwankungen zu hüten sind. — Dass endlich gewisse, sehr voluminöse Stoffe sich zur Perkolation nicht eignen, ist schon vielfach ausgesprochen und soll auch von mir nicht in Abrede gestellt werden.

Ich möchte noch bemerken, dass die Technik die immensen Vorteile der Verdrängungsmethode gegenüber der Methode des Abpressens längst erkannt hat. In der Zuckerrübenindustrie z. B. wurden früher die Rüben fein gemahlen, worauf das Abpressen des Saftes durch hydraulische Pressen, Walzen, resp. Zentrifugen geschah. Trotzdem hier Pressvorrichtungen in einer Kostspieligkeit und Vollendung vorlagen, wie sie die pharmaceutische Technik im allgemeinen nicht kennt, resultierte noch immer ein Verlust an Zuckersaft in den Pressrückständen. Deshalb geschieht jetzt die Extraktion in den sogenannten Diffusionsbatterien. Eine solche Batterie besteht aus vier Gefässen, die zunächst mit frischen Rübenschnitzeln gefüllt werden. Diese Schnitzel werden einmal mit Wasser ausgezogen, worauf der Auszug auf frische Schnitzel geleitet wird. Dann wird frisches Wasser in das erste Gefäss gegeben und der so gewonnene schwächere Auszug in das zweite, dritte, vierte Gefäss geleitet. Diese Prozedur wird fortgesetzt, bis die

Schnitzel im ersten Gefäss vollständig ausgelaugt sind, worauf dieses Gefäss geleert, mit frischen Schnitzeln gefüllt und an die vierte Stelle der Batterie gesetzt wird. Indem so ein perpetuierlicher Kreislauf innerhalb der Batterie sich abspielt, werden zwei immense Vorteile erreicht: I. Die Auslaugung der Schnitzel ist eine vollständige, II. Die gewonnenen Auszüge haben die grösstmöglichste Konzentration.

Ich meine nun, dass dieses Beispiel einer Industrie, die darauf angewiesen ist, den letzten Rest von Zucker aus den Rüben herauszuholen, ich meine, dass dieses Beispiel auch für pharmazeutische Kreise grosses Interesse haben könnte. Der einzelne Apotheker arbeitet nur mit kleinen Mengen und bleibt auf den Perkolator angewiesen. Hingegen die pharmazeutische Grossindustrie, die recht respektable Quantitäten verarbeitet, kann zwar Diffusionsbatterien nicht aufstellen, findet aber einen entsprechenden Ersatz in der sogenannten Reperkolation, die der um den Ausbau der Verdrängungsmethode hochverdiente Dr. E. R. Squibb vorgeschlagen hat. Die Reperkolation soll darin bestehen, dass mehrere Perkolatoren zur Bereitung desselben Extraktes aufgestellt werden, dass die Droge im ersten Gefäss vollständig erschöpft wird, worauf die schwächeren Auszüge zur Extraktion in den weiteren Perkolatoren verwendet werden. Die Ähnlichkeit des Diffusionsverfahrens mit der Reperkolation liegt auf der Hand. Auch hier verbindet sich die Konzentration der Auszüge mit der vollständigen Erschöpfung der Droge, und grosse Mengen von Extraktstoffen werden gewonnen, die beim Abpressen einfach verloren gehen.

Bei den drei bisher von mir angeführten Versuchen hatte ich Enzianpulver in Arbeit genommen. Die Beurteilung der erhaltenen Auszüge geschah zunächst nach dem spezifischen Gewicht, das für die Konzentration des Auszugs allein schon beweiskräftig ist, und ferner durch die Feststellung des Gehaltes an Trockenextrakt. Dieses Extrakt erhielt ich, indem ich die Auszüge einfach solange unter Umrühren eindampfte, bis der Rückstand nach dem Erkalten im Exsikkator „knochentrocken" war. Einem etwaigen Einwand, dass der Begriff Trockenextrakt doch ein zu allgemeiner ist, dass solche Extrakte doch mehr oder weniger Wasser enthalten, könnte ich unter anderem mit dem Hinweis auf die spezifischen Gewichte begegnen. Immerhin habe ich, um jeden Zweifel zu zerstreuen, eine Extraktion von Rhizom. hydrast. vorgenommen, in den erhaltenen Auszügen das Hydrastin isoliert und so eine exakt chemische Bestimmung vorgenommen.

IV. Versuch.

IVa: Im Perkolator 500 *g* Rhizom. hydrast. mit 750 *g* Spirit. dilut. behandelt, d. h. nach 24 stündigem Stehen langsam abtropfen lassen.

Filtrat 260,0.

Farbe fast schwarz.

15 *g* des Filtrats ergaben 0,21 *g* Hydrastin.

IVb: Im Apparat des Herrn Dr. Bruns 500 *g* Rhizom. hydrast. ebenfalls mit 750 *g* Spirit. dilut. behandelt und abgepresst, nachdem die Flüssigkeit des Perkolators abgetropft war.

Filtrat 395 *g*.

Farbe viel heller, höchstens dunkelbraun.

15 *g* des Filtrats ergaben 0,115 *g* Hydrastin.

Nachdem so in den bisher angeführten Fällen der schädigende Einfluss des Drucks nachgewiesen war, drängte sich die Frage auf, wie dieser Einfluss zu erklären ist. Ich möchte diese Frage endgültig nicht beantworten, habe aber zur Aufklärung besondere Versuche vorgenommen und möchte auf Grund dieser Versuche wenigstens meine Meinung äussern:

Zunächst handelt es sich darum, festzustellen, ob der schädigende Einfluss des Drucks sich auch beim Lösen fester Substanzen äussert, oder ob er sich nur auf die Extraktion von Vegetabilien beschränkt. Zu diesem Zweck habe ich die Lösung von Succ. liquirit. und Gummi arabicum einerseits in dem Apparat des Herrn Bruns, andererseits in einer einfachen Flasche vorgenommen. So exakt wie bei der Extraktion der Vegetabilien lassen sich hier die Versuche nicht anstellen, da die wichtige Zerkleinerung der Stücke sich nicht so gleichmässig vornehmen lässt. Jedenfalls habe ich bei meinen Versuchen kennen gelernt, dass die Lösung im Druckapparat etwas schneller vor sich ging. Der Vorteil war bei weitem nicht so gross, wie Herr Dr. Bruns behauptet, Gummi arabicum z. B. löst sich im Druckapparat nicht in 5 Stunden, immerhin war ein geringer Vorteil bemerkbar. Und damit ist bewiesen, dass der vorhin geschilderte schädigende Einfluss des Drucks seine Ursache in der Pflanzenfaser, der Pflanzenzelle hat.

Fest steht zunächst, dass eine gute Extraktion bedingt wird von dem vollständigen Durchtränken der Droge durch das Menstruum. Denn die Flüssigkeit kann nur die Stoffe lösen, zu denen sie wirklich Zutritt erhält. Deshalb spitzt sich die Untersuchung auf die Frage zu, wie der Druck das Durchtränken der Droge beeinflusst. Mohr äussert sich schon sehr skeptisch über das Extraktionsverfahren unter Druck. Er sagt, dass der starke äussere Druck der Flüssigkeit seinen ebenso starken Gegendruck findet im Inneren der

Pflanzenfasern, dass diese Kräfte sich demnach das Gleichgewicht halten. Das ist zweifellos richtig. Ich möchte aber behaupten, dass dieser Fall noch der güngstigste ist und nur eintritt, wenn die Pflanzenfasern schon vor Eintritt des Drucks bereits das Menstruum aufgenommen haben. Ich habe z. B. Rad. gentian. (grob gepulvert) mit Wasser behandelt und dabei gesehen, dass hier eine viel grössere Menge Flüssigkeit nötig war als in den früheren Versuchen. Während Rad. gentian. mit den anderthalbfachen Menge Spirit. dil. behandelt, ein Gemisch gab, bei dem noch viel Flüssigkeit über der Wurzel stand, braucht das Pulver mehr als das vierfache Gewicht an Wasser, um überhaupt nass zu bleiben. Mit solcher Vehemenz wird das Wasser wie von einem Schwamm sofort aufgenommen. Dass in diesem Fall der Druck nicht mehr schädigend wirken konnte, war von vornherein anzunehmen und zeigte sich auch tatsächlich. Denn als ich wieder zwei Portionen von je 200 *g* Enzianpulver mit 900 *g* Wasser ansetze und die eine Portion im Druckapparat, die andere durch einfache Maceration 24 Stunden behandelte, war das spezifische Gewicht der erhaltenen Auszüge fast gleich. Der mit Druck behandelte Auszug hatte das spezifische Gewicht 1,029, der ohne Druck erhaltene das Gewicht 1,0294. Wohl liegt auch hier der Vorteil auf seiten des ohne Druck erhaltenen Auszugs. Der Vorteil ist aber so gering, dass er vielleicht einem Zufall zuzuschreiben ist. — Dieser Fall also, bei dem die Flüssigkeit sofort in die Pflanzenfasern eintritt, der Fall, der wahrscheinlich stets bei Behandlung mit Wasser eintritt, scheint mir noch der günstigste zu sein. Hier schafft der Druck wenigstens keinen Schaden. — Anders aber bei der Extraktion mit Spiritus. Hier durchtränkt die Flüssigkeit nicht so schnell die Droge. Daher werden wahrscheinlich durch den Druck die noch trocken gebliebenen Fasern komprimiert. Und die Kompression kann nur schädigend wirken. Denn erstens wird die Luft in den Fasern ebenfalls komprimiert und gestattet der Flüssigkeit keinen Eintritt, zweitens wird die zusammengedrückte Faser undurchdringlicher für das Menstruum als die lockere Faser. Daraus geht meiner Meinung nach hervor, dass das Druckverfahren unter Umständen nicht die Flüssigkeiten in die Pflanzenfasern hineintreibt, sondern im Gegenteil ein Eindringen verhindert, indem es die Fasern komprimiert und ebenso die Luft in den Fasern.

Noch auf einen äusseren wesentlichen Nachteil der Extraktionsmethode unter Druck gegenüber der Maceration möchte ich aufmerksam machen. Bei der Maceration kann und soll ein häufiges Umschütteln des Gefässes stattfinden. Und jeder praktische Apotheker weiss, wie wesentlich dieser Umstand ist, wie viel schneller

die Tinkturen den vorgeschriebenen Gehalt bekommen, wenn sie häufig umgeschüttelt werden. Bei der Methode unter Druck steht aber die ganze Flüssigkeit bewegungslos da, ein Umstand, der um so empfindlicher ins Gewicht fällt, je höher die Flüssigkeitssäule über der Droge ist. — Dass aber das „Umschütteln" nicht den einzigen Grund für die Vorzüge der Maceration bildet, erhellt aus meinem Versuch mit der Real'schen Presse. Hier standen nebeneinander zwei Perkolatoren, in beiden fand naturgemäss kein Umschütteln statt, der schädigende Einfluss auf der einen Seite kann daher einzig und allein in der spezifischen Wirkung des Drucks gesucht werden.

Ich möchte nunmehr meine Ausführungen schliessen, indem ich die Resultate meiner Versuche in den zwei folgenden Sätzen zusammenfasse:

I. Die Extraktionsmethode unter Druck schafft nie Vorteile, in den meisten Fällen aber Nachteile. Es erscheint daher an der Zeit, dass die Bewertung der Realschen Presse, wie sie noch häufig stattfindet, modifiziert wird, und dass die Bestrebungen aufhören, Extraktionen unter Druck vorzunehmen.

II. Bei der Gewinnung von Tinkturen und Extrakten ist eine der wichtigsten Fragen die der Trennung des Auszugs von der Droge. Diese Trennung kann durch „Abpressen" oder „Verdrängen" geschehen. Ich glaube, dass die Pharmaceuten sich immer mehr der Verdrängungsmethode zuwenden werden.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

**Schimmels Berichte,** 1904.

**Mercks Berichte,** 1904.

**Österreichische Jahreshefte für Pharmazie usw.,** 1904.

**Linde, O.,** Zur Gewinnung des Opiums. S.-A. 1905.

**Clemm, W. N.,** Über die Verwendung von Riedels Kraftnahrung zur Zellmast. S.-A. 1905.

**Schöffler, G.,** Zur Behandlung der Hysterie mit Bornyval. S.-A. 1905.

**Loredde, Dr.,** Über die Anwendung des Thiols in der dermatologischen Praxis. S.-A. 1905.

**Thèses de Paris 1905:** Marguery, F., Les composés dissimétriques de la série malonique et les éthers $\beta$-cétoniques. — Chemineau, R., Recherches microchimiques sur quelques glycosides. — Willot, J., Caractérisation des acides gras par la tetrachlorohydroquinone. — Duval, A., Les Jaborandis et leurs succédanés. — Galbrun, E.,

Le bacille du beurre de Petri-Rabinowitsch. — Harlay, M., Le saccharose dans les organes végétaux souterrains. — Cloarec, C., L'emploi du compte-gouttes comme diabétomètre.

---

# Bücherbesprechungen.

567. **Studien über die Albuminoide mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine.** Von Dr. Eduard Strauss. — Heidelberg 1904. Carl Winters Universitätsbuchhandlung.

Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, von einheitlichen Gesichtspunkten aus eine systematische, bisher fehlende Anordnung der Albuminoide, die sich auf chemische Charakteristika stützt, zu geben.

Das vorliegende Buch, welches den ersten Teil einer grösseren Reihe von Studien wiedergibt, soll hierfür als Einleitung dienen.

Es zerfällt in zwei Abschnitte: Abschnitt I bringt eine Zusammenstellung der über die Albuminoide erschienenen Arbeiten. Der Anordnung des Stoffes liegt 1. die zoologische Einteilung in niedere und höhere Organismen, 2. die physiologische Bedeutung der betreffenden Albuminoide zugrunde. Dieser Teil des Buches dürfte schon im Hinblick auf das Zusammenfassen der reichen Literatur von Wert sein.

Im zweiten Abschnitt seines Buches geht Verfasser zu den eigenen experimentellen Arbeiten über. Nachdem er in einem kurzen Rückblick auf die älteren Arbeiten dargetan hat, dass vornehmlich zwei Wege zur Erforschung der Albuminoide eingeschlagen wurden: 1. die völlige, 2. die partielle Hydrolyse, glaubt er die letztere als die wertvollere zur Lösung der gestellten Aufgabe ansehen zu müssen. Er zersetzt die Albuminoide durch verdünnte Schwefelsäure und bedient sich zur weiteren Differenzierung der albumosenartigen Zersetzungsprodukte des von Pick zur Differenzierung der Eiweissalbumosen angewandten, auf partiellem Aussalzen beruhenden Verfahrens.

Strauss hat die Untersuchungen zunächst auf Spongin, Keratin und Ovokeratin ausgedehnt. Nach den angeführten Ergebnissen, wie Pick beim Eiweiss, sind ihm ähnliche Differenzierungen in Hetero-, Proto- und Deutero-Sponginosen und -Keratosen zum Teil unter Abspaltung von pepton- und melaninartigen Körpern geglückt.

Ob der von Strauss eingeschlagene Weg, im Hinblick auf die von Pick selbst hervorgehobenen Schwächen des Verfahrens, lediglich hiernach eine Einteilung der Albuminoide zu erzielen, zum Ziele führen wird, ob es sich nicht empfehlen würde, auch die weiteren Abbauprodukte der einzelnen Gruppen hierfür mit heranzuziehen, bleibt abzuwarten. Nach Abschluss des Buches soll hierauf näher eingegangen werden.

M. Wintgen-Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Protokoll der 141. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 4. Mai 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger".

Anwesend waren 37 Mitglieder und 3 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Amort, Arends, Beckström, Bermann, Beysen, Blass, Budde, Callies, Dietze, Fendler, Freund, Friedländer, Froelich, Giese, Goeldner, Goldmann, Herzberg, Herzog, Holz, Kennert, Lefeldt, Lenz, Leuchter, Linke, Mannich, Morawski, Nothnagel, Remelé, Schade, Scheinert, Schroeder, Stephan, Thoms, M. Vogtherr, Wobbe, Wulff, Zernik; und b) als Gäste die Herren: Behrendt, Bruns, Friedländer.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um $8^1/_2$ Uhr unter Begrüssung der erschienenen Mitglieder und Gäste. Er teilt mit, dass die nächste Sitzung am 8. Juni in den Räumen des Pharmazeutischen Institutes der Universität zu Steglitz-Dahlem stattfinden werde, worauf für die Gesellschaft die Ferien beginnen sollen. Die Gesellschaft hat die Mitglieder Hofapotheker Lade (Wiesbaden) und Apotheker Conrady (Dotzheim) durch den Tod verloren; die Anwesenden ehren das Andenken der Entschlafenen durch Erheben von den Sitzen. Im Anschluss an die Diskussion über den Vortrag des Herrn Herzog: „Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten" (140. Sitzung vom 6. April) berichtet zunächst Herr Arends: „Über technische Fortschritte in der Extrakt- und Tinkturenbereitung". — Hieran anschliessend demonstriert Herr Lenz einen Apparat, ähnlich einem heizbaren Perkolator, den er mit Vorteil zur Extraktion verschiedener Drogen unter Anwendung von Druck benutzte. Derselbe gestattet auch, die in den Spezies zurückgehaltenen Anteile des Auszugs aus diesem durch Druckluft zu entfernen und schliesslich auch den Rest des Menstruums, wenn es flüchtig ist, durch Destillation wiederzugewinnen. Es ist hieraus ersichtlich, dass der beschriebene Apparat den Perkolator, die Presse und die Destillierblase in sich vereinigt. Herr W. Bruns aus Elberfeld trägt alsdann seine Erfahrungen bei der Extraktion vor. Dieselben ergeben, dass die Erschöpfung der Droge unter Druck erreicht werden kann, wenn die Bedingungen den zu extrahierenden Substanzen angepasst werden. Dies geschieht,

indem formlose Massen, Gummata, Extrakte in Form groben Pulvers und Zellgewebe in Speziesform zur Anwendung gelangen. Formlose Massen gehen allmählich in Lösung über; Pflanzenteile werden mit wenig Lösungsmittel durchtränkt, dann mit mehr Alkohol ausgezogen. An der Diskussion beteiligen sich die Herren Vogtherr (für Katz), Arends, Lenz, Holz, Leuchter, Herzberg, Schade, Mannich, Freund, Froelich, Stephan. Nach Beendigung der Debatte nimmt Herr Herzog das Schlusswort. Er sucht die Einwürfe gegen den Inhalt seines Vortrages zu entkräften, indem er seine Erfahrungen in den einzelnen Fällen durch Beispiele illustriert. Er kommt zu dem Schluss, dass erhöhter Druck zur Lösung fester Substanzen von Vorteil sei, dagegen nachteilig beim Ausziehen geformter Elemente mit einem Menstruum.

Nach Schluss dieses Vortragszyklus legt Herr Schade eine grosse Anzahl blühender Zweige von Salix vitellina vor, die von einem alten, an einem Tümpel in Mariendorf wachsenden Weidenbaume stammen. Der sonstige sexuelle Charakter der Salicaceen ist hierbei vollständig verändert. Während die Weiden sonst zweihäusig sind, also auf gesonderten Stämmen die männlichen und die weiblichen Blütenstände tragen, so dass sich die Eingliederung in die Diöcia des Linnéschen Systems ergibt, trägt jener Baum sowohl männliche wie weibliche Blütenstände über dem ganzen Stamm verstreut, und zwar sind einzelne Zweige nur mit männlichen, andere nur mit weiblichen Kätzchen besiedelt. Daneben finden sich aber auch Zweige mit gemischten Blütenständen, und hierbei zeigt sich die weitere Eigentümlichkeit, dass zahlreiche Kätzchen ihren eingeschlechtlichen Charakter eingebüsst haben, sie tragen männliche und weibliche Blüten an derselben Spindel.

Schluss der Sitzung $10^3/_4$ Uhr.

Thoms, Vorsitzender. — M. Vogtherr, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Bruns, Dr. W., Apoth.-Bes., Elberfeld. — Vorgeschlagen durch Thoms und Vogtherr.

Grossmann, Max, Apoth.-Bes., Ludwigsruh in der Neumark. — Vorgeschlagen durch Linke und Beysen.

---

# Mitteilungen.

## 531. J. Herzog-Berlin: Über Caryophyllin.

Vorläufige Mitteilung aus dem Pharmaceut. Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 4. Mai 1905.

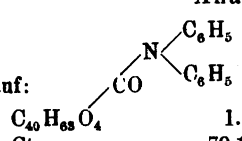
Die Veröffentlichung der Herren Meyer und Hönigschmid[1]) über das Caryophyllin veranlasst mich zu der Mitteilung, dass ich ebenfalls seit längerem mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt bin. Meine Arbeit ist, ebenso wie die der genannten Herren, nicht abgeschlossen. Ich bin aber zur Veröffentlichung meiner bisherigen Resultate gezwungen, um mir das Recht der Mitarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Meyer und Hönigschmid schreiben dem Caryophyllin die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ zu. Es gelang mir, zunächst zwei Derivate herzustellen, ein Urethan und ein Acetylprodukt, welche die genannte Formel zu bestätigen scheinen.

### I. Diphenylcarbaminsäure-Caryophyllinester (Urethan).

Eine Lösung von 1 *g* Caryophyllin, 1,2 *g* Diphenylharnstoffchlorid in 8 *g* Pyridin wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen eine Stunde in siedendem Wasser unter Rotfärbung erhitzt und hierauf das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine rötlich schmierige Masse ausschied. Diese wurde auf einem Tonteller getrocknet, dann zur Reinigung mit Kohle und Spiritus behandelt und schliesslich mit siedendem Ligroin aufgenommen, aus dem sich das Urethan in prachtvollen Nadeln ausschied. Schmelzpunkt 137—138°. Es gelang mir, durch Verseifung im Bombenrohr eine Spaltung des Körpers in Caryophyllin und Diphenylamin vorzunehmen und somit das Produkt als ein einwandfreies Urethan des Caryophyllins festzustellen.

Analysen:

Berechnet auf: 


| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C: | 79,13 pCt. . . . . . . . | 79,11 | 79,197 | 79,19 | — | — |
| H: | 9,17 „ . . . . . . . . | 9,33 | 9,28 | 9,215 | — | — |
| N: | 1,74 „ . . . . . . . . | — | — | — | 2,14 | 2,23 |

1) Monatshefte der Chemie 1905, S. 379.

**II. Acetylprodukt.**

1 *g* Caryophyllin, 18 *g* Essigsäureanhydrid, 2 *g* Natriumacetat kochte ich 12 Stunden lang am Rückflusskühler. Ich wählte eine so lange Einwirkungszeit, weil Hjelt[1]) angibt, dass er ein bei 184° schmelzendes Produkt erhalten habe, weil ich dieses Produkt bei kürzerer Dauer des Prozesses nicht erhielt und durch längeres Kochen zu erlangen hoffte. Ich erhielt aber trotz dieser Zeitdauer ein (aus verdünntem Alkohol gut kristallisierendes) Acetylprodukt, das sich bei 210° zu bräunen beginnt, bei 255° ganz geschmolzen ist. Die Analyse des Körpers spricht im Gegensatz zu dem Tetraacetyl-Caryophyllin der Herren Meyer und Hönigschmid für ein Diacetylprodukt der Verbindung $C_{40}H_{64}O_4$.

| Berechnet: | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C: | 76,22 pCt. . . . . | 76.05 | 76,21 | 76,33 |
| H: | 9,91 „ . . . . | 9,68 | 9,65 | 9,855 |
| O: | — „ . . . . | — | — | — |

Obgleich ich somit durch die beiden geschilderten Derivate die Richtigkeit der Formel $C_{40}H_{64}O_4$ unterstützen könnte, weise ich auf folgenden, jedenfalls wichtigen Umstand hin, der es mir als durchaus möglich erscheinen lässt, dass dem Caryophyllin eine ganz andere Zusammensetzung zukommt: Die Herren Meyer und Hönigschmid schreiben in betreff der Reinigung des Caryophyllins: „Durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, wobei immer neue, geringe Mengen einer amorphen Verunreinigung als schwerstlöslicher Anteil entfernt werden, erzielt man seidenglänzende Nadeln . . . .“ Ich konnte dieselbe Beobachtung machen und feststellen, dass sich das Caryophyllin durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol überhaupt nicht vollständig reinigen lässt. Die äusserlich weissen Nadeln liessen, mit kaltem Äther behandelt, stets einen nicht unbeträchtlichen braunen Rückstand. Und da die amorphe Verunreinigung wirklich den „schwerstlöslichen Anteil bildet“, bleibt bei der Reinigung des Caryophyllins gerade der reinste Körper in der Mutterlauge zurück. Das Produkt aus der Mutterlauge, also das reinste Produkt, zeigte aber nach der Elementaranalyse eine ganz andere Zusammensetzung.

Der Formel $C_{40}H_{64}O_4$ würden entsprechen 78,92 pCt. C und 10,53 pCt. H. Dieses Resultat erhielt ich, als ich das aus siedendem Alkohol gewonnene Produkt verbrannte, das noch nachweisbar die braune Verunreinigung enthielt. Dagegen ergab das Produkt aus den Mutterlaugen 75,7 pCt. C und 10,38 pCt. H. Dasselbe Resultat

1) Berichte der Deutschen Chem. Ges. 13, S. 800.

erhielt ich, als ich sehr vorsichtig ohne Überhitzen Caryophyllin im Vakuum sublimierte. (Als ich zum zweitenmal unvorsichtig überhitzte, erhielt ich wieder unter schwacher Zersetzung ein Produkt von 78,9 pCt. C.)

Auf diese eigentümlichen Verhältnisse aufmerksam geworden, bemühte ich mich, ein zweifellos reines, gleichmässiges Caryophyllin herzustellen; bisher leider vergebens. Durch Behandeln des Stoffes mit kaltem Benzol resp. Äther erhielt ich Produkte von wechselnder Zusammensetzung, immer aber solche mit einem weit geringeren C-Gehalt als 78,9 pCt. Ich bemerke, dass der kohlenstoffärmere Körper mir glatt und in guter Ausbeute das vorher beschriebene Urethan gab, sich auch durch besonders zarte Weisse auszeichnete, also wohl kein partielles Zersetzungsprodukt darstellt.

Obgleich die meisten dieser Analysen das Resultat

C . . . . . 75,6 pCt. C
H . . . . . 10,2 „ H

ergaben, möchte ich vorläufig eine neue Formel auch mit Vorbehalt wegen der wechselnden Resultate nicht aufstellen, will vor allem auf diese wichtige Tatsache hinweisen, und glaube, dass die Frage der Zusammensetzung des Caryophyllins nur durch eine grössere Anzahl einwandfreier Derivate gelöst werden kann. Mit der Darstellung solcher Derivate beschäftigt, sehe ich mich nunmehr veranlasst, nachstehend die Beschreibung derselben, soweit sie feststeht, zu geben:

Mit Alkalien gibt das Caryophyllin schön kristallisierende, in $H_2O$ unlösliche Salze.

### I. Kaliumsalz.

Löst man das Caryophyllin in Äther auf und schüttelt diese Lösung mit KOH-Lauge, so scheidet sich sofort in Kristallen das Kaliumsalz des Caryophyllins aus. Dieses Salz lässt sich aus Alkohol gut umkristallisieren und soll zur Bestimmung des Kaliumgehaltes sowie zur organischen Elementaranalyse dienen. Wird es in Spiritus gelöst und gasförmige HCl in die Flüssigkeit geleitet, so scheidet sich KCl ab und Caryophyllin bleibt in der Lösung zurück. Vielleicht erweist sich diese Abscheidung zur Herstellung reinen Caryophyllins geeignet.

### II. Baryumsalz.

Die ätherische Lösung des Caryophyllins, mit Barytwasser geschüttelt, scheidet ebenfalls sofort in Kristallen ein analoges Baryumsalz ab. Dieses kristallisiert aus Äthylalkohol, noch besser aus Methylalkohol, in kleinen, feinen Nadeln aus und soll denselben Zwecken wie das vorhergehende Präparat dienen.

### III. Oxydationsprodukt.

Meyer und Hönigschmid schreiben: „Ebensowenig konnten mit Chromsäuregemisch .... Oxydationsprodukte in kristallisierter Form gewonnen werden.“ — Mir ist es gelungen, ein kristallisiertes Oxydationsprodukt darzustellen: Löst man 1 *g* Caryophyllin in 30 *g* Essigsäure auf, erhitzt das Gemisch auf 80° und schüttet allmählich 1 *g* $CrO_3$ hinzu, so findet unter heftiger Einwirkung eine Oxydation statt. Das Reaktionsprodukt wird in $H_2O$ gegossen und die reichliche Abscheidung nach mehrstündigem Stehenlassen abfiltriert. Behandelt man das so gewonnene Pulver mit NaOH-Lauge, so löst sich ein Teil in der Lauge auf und wird auf Zusatz von Mineralsäuren als eine amorphe Säure ausgeschieden, die vielleicht mit der von Mylius gefundenen Caryophyllinsäure identisch ist. Der zurückgebliebene Teil löst sich fast vollständig in $H_2O$ auf. Und diese Lösung gibt mit salzsaurem Hydroxylamin ein schön kristallisierendes Oxim, mit Semikarbazid ein entsprechendes Semikarbazon. Ich halte es demnach für möglich, dass die Oxydation des Caryophyllins nur bis zu einem Keton resp. Aldehyd stattfindet, und dass die „Caryophyllinsäure“ ein Gemisch verschiedener Körper ist, worauf die amorphe Form der Säure wie ihrer Salze auch hinweist. Dass Meyer und Hönigschmid durch Behandlung des amorphen Silbersalzes mit Jodmethyl zwei verschiedene Methylprodukte erhielten, würde ebenfalls dafür sprechen.

### IV. Benzoylprodukt.

1 *g* Caryophyllin und 0,6 *g* Benzoesäureanhydrid wurden zwei Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus verdünntem Alkohol aus, bei 173° beginnt es zusammenzusickern, bei 185° ist es ohne Bräunung geschmolzen.

---

## 532. G. Arends-Berlin: Technische Fortschritte in der Extrakt- und Tinkturenbereitung.

Vorgetragen in der Sitzung am 4. Mai 1905 vom Verfasser.

Meine Herren! Einer freundlichen Aufforderung des Herrn Prof. Thoms Folge leistend, erlaube ich mir, die anregende Aussprache, welche sich an dieser Stelle in der Aprilsitzung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft im Anschluss an einen Vortrag des Herrn Dr. Herzog entwickelt hat, in ihren Ergebnissen

kurz zusammenzufassen und noch einige Mitteilungen einzuflechten, die wiederum vielleicht geeignet erscheinen, zu weiterem Gedankenaustausch anzuregen.

Herr Dr. Herzog hat durch seine Versuche dargetan, dass die von Dr. Bruns empfohlene Extraktion unter Druck bei der Bereitung von Tinkturen und Extrakten, d. h. zur Erschöpfung von Drogen keinen Vorteil bietet, sondern vielmehr den üblichen Verfahren der Mazeration und Perkolation nachsteht, und dass von letzteren beiden der Perkolation bei weitem der Vorzug gebührt. Er glaubt ferner, dass bei dem üblichen Mazerationsverfahren die konzentrierteste Lösung der Extraktivstoffe im Rückstand verbleibt und durch Auspressen nicht vollkommen gewonnen werden kann im Gegensatz zum Perkolationsverfahren, bei dem die höchstkonzentrierten Partien zuerst abfliessen. Schliesslich erklärte er die schädigende Wirkung des Druckes im wesentlichen dadurch, dass die zu extrahierenden Drogen und eventuell auch die darin eingeschlossene Luft oder Flüssigkeit natürlich ebenfalls komprimiert werden und hierdurch dem Eindringen der Extraktionsflüssigkeit und wohl auch der Diffusion innerhalb der einzelnen Gewebe ein gewisser Widerstand entgegengesetzt wird. Für Lösungen einfacher Stoffe jedoch, wie z. B. Succus Liquiritiae u. dgl., bietet das Arbeiten unter Druck einige Vorteile, doch wurde von verschiedenen Seiten mit Recht betont, dass das Lösen „per descensum", d. h. durch Einhängen der fraglichen Drogen usw. in das Menstruum wohl ebenso schnell oder mindestens bequemer zum Ziele führt. Zum Auswaschen von Niederschlägen endlich bzw. zur Beschleunigung des Absetzens derselben soll das Druckverfahren sich nicht eignen.

Ich möchte hier gleich einschalten, dass eine Extraktion unter Druck von organischen Geweben, wie es die Drogen doch darstellen, also von Konglomeraten von Zellen, welche durch mehr oder weniger starke Zellwände voneinander getrennt sind, die beim Trocknen noch obendrein erhärten, von Anfang an keinen Erfolg versprechen konnte. Im Gegenteil muss es unser Bestreben sein, die zu erschöpfenden Drogen aufzulockern, die Zellkomplexe zu sprengen und nicht zu komprimieren. Man kann dies durch das beim Perkolationsverfahren übliche Einweichen des Drogenpulvers erreichen, noch besser durch Erwärmen oder auf technische Weise durch sehr feines Pulvern oder, wie man es z. B. bei der Gewinnung von Hefepressäften zu tun pflegt, durch kräftiges Verreiben mit feinem Sand. Letztere Methode sei nur als Beispiel erwähnt, da sie für unsere Zwecke natürlich zu umständlich sein würde. Sie hat aber in anderer Form im pharmaceutischen Laboratorium bekanntlich Eingang gefunden, denn man pflegt Harze und ähnliche

Drogen schon seit langem vor der Extraktion mit Sand, Bimsteinpulver oder wohl auch mit Sägemehl oder Holzscharpie zu mischen, um Zwischenräume zu schaffen, durch welche dem Menstruum vermehrte Angriffspunkte geboten werden. Ja, es ist sogar empfohlen worden, die pflanzlichen Zellen durch Kohlensäure zu sprengen; ein Verfahren, welches durch D. R. P. Nr 85 566 geschützt wurde. In die von einem Lösungsmittel umgebenen pflanzlichen Stoffe leitet man Kohlensäure unter Druck ein und hebt, nachdem die Masse eventuell noch erwärmt wurde, die Kohlensäurespannung möglichst rasch auf. Bei der Aufhebung der Spannung werden alsdann durch die in das Innere der Stoffe diffundierte Kohlensäure die Zellen zerrissen, wodurch die Extraktion erleichtert wird.

Noch ein anderes Patent möchte ich hier erwähnen, weil das dadurch geschützte Verfahren zur Darstellung pharmaceutischer Extrakte wirklich herangezogen worden ist, nämlich die Aufschliessung der Gewebe mit Hilfe von Kochsalz. Nach D. R. P. Nr. 80266 werden die Vegetabilien zerkleinert, mit ungefähr 10 pCt. Kochsalz gemischt, einige Zeit mit diesem stehen gelassen und dann abgepresst. Die so erhaltene Lösung wird im Vakuum zur Sirupskonsistenz eingedickt und vermittels der Osmose vom grössten Teile des Kochsalzes wieder befreit. Zuletzt dampft man zur Extraktdicke ein. Bernegau hat, wie er vor zehn Jahren der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft schon mitteilte, auf diese oder doch ganz ähnliche Weise Kola- und Mutterkornextrakt mit Erfolg dargestellt: Frisches, gepulvertes Mutterkorn wird mit reinem Natr. chlor. innig gemischt, mit Wasser übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, abgepresst, der Rückstand nochmals mit Wasser und Kochsalz 24 Stunden lang behandelt, wiederum abgepresst und die vereinigten Flüssigkeiten unter Zusatz von Filtrierpapierschnitzeln aufgekocht. Nach einiger Zeit filtriert man, versetzt das Filtrat mit Milchzucker, kocht nochmals auf und dampft schliesslich zur Extraktkonsistenz ein. Das so gewonnene Extrakt wird noch durch Alkohol gereinigt usw.

Das sind einige Vorschläge technischer Art von prinzipieller Bedeutung. Die zahlreichen anderen Vorschläge, welche sich auf kleinere Änderungen innerhalb der gebräuchlichen Extrakt- und Tinkturenbereitung durch Mazeration oder Perkolation beziehen, hier anzuführen, würde zu weit gehen und ermüden Studiert man daraufhin die Literatur, und hierzu dürften die Monats- und Jahresberichte der Pharm. Zeitung das bequemste und beste Material bieten, so zeigt sich, was auch die Diskussion in der Aprilsitzung wieder dargetan hat:

Mit der althergebrachten schematischen Extrakt- und Tinkturenbereitung muss mehr und mehr gebrochen werden. Eine durchgehende Gleichartigkeit kann nur in

bezug auf den Gehalt an wirksamen Stoffen erzielt werden. Im übrigen bedarf jede Droge einer ihrer chemischen und physikalischen Eigenart angepassten Behandlung.

Diese Erkenntnis, die ja auch an einigen Beispielen im Arzneibuche schon zum Ausdruck gelangt, hat sich glücklicherweise schon sehr weit verbreitet und wird dazu führen, dass die galenischen Präparate mehr und mehr vervollkommnet und niemals aus dem Arzneischatz verdrängt werden. Sie sind ja und bleiben das Arbeitsgebiet des Apothekers, auf dem er mit den Hilfsmitteln seines Laboratoriums der mächtigen und nicht aus der Welt zu schaffenden Grossindustrie noch immer, in seinem eigenen Betrieb wenigstens, erfolgreich begegnen kann. Sie sind die Domäne, wo die Intelligenz des Apothekers und die eigentliche Apothekerkunst sich offenbart und mit der Technik in Wettbewerb tritt.

Bleiben wir noch einige Augenblicke bei den Extrakten, so sehen wir, dass nicht nur die Kunst des Apothekers, d. h. sein praktischer Blick und seine technisch geschulte Hand zu ihrer Vervollkommnung fortdauernd beigetragen oder wenigstens Vorschläge hierzu gezeitigt haben, sondern auch seine Wissenschaft. Vor einigen Jahren schon hat A. Schneider die darauf hinzielenden Vorschläge einmal zusammengefasst und dabei auch darauf hingewiesen, dass, wie ich schon sagte, die bisher bei uns in Gebrauch gewesene grosse Gleichmässigkeit bei der Herstellung von Tinkturen und Extrakten sowie anderen ähnlichen Präparaten nicht berechtigt ist, dass vielmehr nicht nur die Lösungsmittel von Fall zu Fall in geeigneter Weise abgeändert werden müssen, sondern auch, soweit erforderlich, ein Zusatz chemischer Stoffe vorzunehmen sei. Er verwies dabei auf die Anwendung von Alkalien und Ammoniak zur Umwandlung schwer löslicher Stoffe saurer Natur in salzartige Form (Tinct. Guajaci ammoniata, Extr. Liquiritiae usw.), ferner auf die Anwendung von Magnesia usta bei der Entbitterung von Cortex Frangulae und Cort. Rhamni Pursh., von Alkalikarbonaten bei der Darstellung von Rhabarberpräparaten, von Glyzerin bei verschiedenen Extrakten u. a. m. und wollte ferner auch den Säuren einen wichtigeren Platz bei der Darstellung von Tinkturen und Extrakten eingeräumt wissen. So empfahl Schneider Schwefelsäure für China- und Cantharidenpräparate, Salzsäure zur Darstellung verschiedener alkaloidreicher Extrakte, Essigsäure und Weinsäure zu demselben Zweck, und erläuterte an verschiedenen Beispielen die eventuelle Zweckmässigkeit solcher Zusätze, an welcher, wenn mit sorgfältiger Beobachtung aller in Frage kommenden Faktoren vorgegangen wird, wohl niemand zweifeln kann.

Wenn es da oder dort nicht erwünscht sein sollte, die zum vollständigen Ausziehen der Drogen zugesetzten chemischen Stoffe in den fertigen Präparaten zu belassen, so ist natürlich durch Auswahl jener Chemikalien die Möglichkeit gegeben, dieselben durch Zusatz anderer wieder abzuscheiden. So könnte man z. B. die beim Ausziehen benutzte Weinsäure durch Zusatz von Ätzkali wieder als Kaliumbitartrat abscheiden oder die verwendete Schwefelsäure durch Calciumkarbonat ausfällen, wie es bei der Herstellung der Tinctura haemostyptica bekanntlich geschieht. In ähnlicher Weise wäre eine Beseitigung der verwendeten basischen Stoffe möglich usw. Ich möchte dazu sagen, dass meiner Meinung nach gerade die Vorschläge, welche sich auf die Anwendung von Säuren bzw. angesäuerten wässerigen Flüssigkeiten zur Darstellung von Extrakten usw. beziehen, in Deutschland bisher nicht die Würdigung erfahren haben, die sie verdienen.

Der Alkohol, der fast ausschliesslich zur Extrakt- und Tinkturenbereitung herangezogen wird, ist sehr teuer und nach Ansicht mancher Ärzte auch für manche Patienten nicht indifferent. Selbstverständlich wird er sich bei vielen Präparaten kaum ersetzen lassen. Aber warum soll man bei der Herstellung alkaloidreicher flüssiger Extrakte an seiner Stelle nicht 10prozentige Essigsäure anwenden, wie das von amerikanischen Fachgenossen vornehmlich empfohlen worden ist? — Selbst schwerkranken Patienten gibt man ohne Bedenken schwach saure Limonaden als Erquickung. Die geringe Menge Essigsäure, die in solchen Präparaten enthalten ist, würde demnach kein Hinderungsgrund für ihre Verwendung sein. Die Methode bietet ausserdem den Vorteil, dass die zeitraubende Wiedergewinnung des Alkohols fortfällt. Und dass die Essigsäureextrakte (Acetracta) brauchbar, wirksam und haltbar sind, haben Remington, Squibb, Benijšek und andere wiederholt und, wie mir scheint, ganz einwandfrei bewiesen. Marpmann hat zu gleichem Zwecke Milchsäure empfohlen, doch liegen über solche Extrakte praktische Erfahrungen von anderer Seite nicht vor. Ich glaube auch nicht, dass die Milchsäure so leicht und sicher die Alkaloide in den Drogen zu binden und aus ihnen herauszuschaffen imstande ist wie die Essigsäure.

Von prinzipieller Bedeutung für die Extraktbereitung ist ferner ein Vorschlag, der von Smeet und Donker gemacht worden ist und darauf hinausläuft, die flüssigen Extrakte auf kaltem Wege unter Vermeidung des zurzeit wohl überall noch üblichen Eindampfens des zweiten Perkolats herzustellen. Smeet reperkoliert zu diesem Zwecke solange, bis das Perkolat einen höheren Prozentgehalt an wirksamen Bestandteilen enthält als die angewendete

Droge, und verdünnt dann auf einen bekannten Durchschnittsgehalt. Das ist für den Kleinbetrieb immerhin umständlich, führt aber zum Ziele. Bequemer erscheint die Methode von Donker, wonach die Droge mit $^1/_3$—$^1/_5$ des Menstruums befeuchtet und dann nach der Pharmakopöe nur bis zum verlangten spezifischen Gewichte des Extraktes ausgezogen wird. Der Rückstand wird ausgepresst und die Pressflüssigkeit bei der nächsten Darstellung dem Menstruum beigemischt. Als Vorteile dieser Methode bezeichnet Donker gute Ausbeuten, bis zu 80 pCt. Fluidextrakt, geringen Alkoholverbrauch und vor allem die Möglichkeit, stets gleichkonzentrierte Extrakte zu gewinnen.

Noch eine andere Modifikation der Darstellung von Fluidextrakten, die ebenfalls mit dem bisher üblichen Prinzip bricht und die Arbeit abkürzt, wird in der neuen französischen Pharmakopoe bei einigen Drogen zur Anwendung gelangen. Das Verfahren unterscheidet sich von dem des Deutschen Arzneibuches IV dadurch, dass die im zweiten Gange erhaltene Menge des Perkolats nicht zu einem dünnen Extrakte eingeengt wird, sondern lediglich bis zu 20 Teilen, so dass das Gesamtperkolat ohne Auffüllen sofort 100 Teile ergibt. Ferner werden die Spezies nicht 24, sondern 48 Stunden mazeriert, ehe die Perkolation beginnt.

Dass man in neuerer Zeit wieder dahin gelangt ist, der Extraktion frischer Pflanzen oder Pflanzenteile mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden, sei schliesslich nur als Zeichen der Zeit, d. h. als ein Zeichen der Nutzanwendung phytochemischer Erkenntnis in Erinnerung gebracht. Die Homöopathie pflegt dieses Verfahren bekanntlich seit 100 Jahren und schafft damit Essenzen, deren Wirksamkeit und Haltbarkeit zweifellos ist. Die vorher schon erwähnte Extraktion durch Aufschliessen mit Chlornatrium wird ebenfalls zum grossen Teil bei frischen Pflanzen und Drogen angewendet und die bekannten Dialysata erhält man lediglich aus solchen. Es ist das gewissermassen die Übertragung organtherapeutischer Prinzipien auf die Extrakt- (und Tinkturen-)bereitung, die nach allem, was wir heute über die Inhaltsstoffe unserer Arzneipflanzen und deren leichte Zersetzlichkeit und Veränderlichkeit während des Trockenprozesses und der Aufbewahrung durch Licht und Luft und nicht zum wenigsten durch in den Pflanzenteilen selbst vorhandene oder sich entwickelnde Fermente, besonders die sogenannten Oxydasen, wissen, sehr berechtigt erscheint.

Besonders zu narkotischen Extrakten ist die Anwendung frischen Materiales, die ja auch vom Deutschen Arzneibuch durchaus nicht ganz vernachlässigt wird, von vielen Seiten bevorzugt worden. Und noch in neuester Zeit wurde die Extraktion frischen Materiales von

Farr und Wright empfohlen und gleichzeitig ein Vorschlag gemacht, dem prinzipielle Bedeutung nicht abgesprochen werden kann.

Diese beiden englischen Apotheker haben eine, wenn auch im Prinzip nicht neue, so doch zurzeit ziemlich ungebräuchliche Art der Einstellung narkotischer Extrakte empfohlen, die wohl zu haltbaren und sicher wirkenden Präparaten führen dürfte. Sie schlugen vor, dieselben nicht mit Milchzucker oder Süssholzpulver einzustellen, sondern mit der gepulverten Droge, aus welcher das Extrakt gewonnen wurde. Man macht eine Tinktur oder ein Fluidextrakt, bestimmt den Gehalt an wirksamen Bestandteilen, dampft zur Trockne ein und mischt den Rückstand mit soviel der gepulverten Droge, dass genau der verlangte Gehalt an wirksamer Substanz erzielt wird. Neuere Versuche in dieser Richtung haben die Verfasser in ihrer Ansicht von der Überlegenheit solcher Extrakte noch bestärkt, und zwar schlagen sie vor, dieselben ganz allgemein 1prozentig vorzuschreiben, so dass 100 Teile Extrakt 1 Teil Alkaloide enthalten. Aber man kann natürlich auch den bisher von den Arzneibüchern vorgeschriebenen Alkaloidgehalt beibehalten.

Sobald die Rede auf Tinkturen kommt, spitzt sich die Diskussion sofort auf die Frage zu: Mazeration oder Perkolation? Auch in der Aprilsitzung unserer Gesellschaft ist diese Frage in der eingehendsten Weise erörtert worden. Aber man bemerkt heute, im Gegensatz zu vor etwa zehn Jahren, glücklicherweise nicht mehr die scharfen Gegensätze, welche die praktisch geschulten Apotheker in zwei getrennte Lager teilte, sondern durchgängig hat sich die Erfahrung Bahn gebrochen, dass das Perkolationsverfahren in seiner heutigen Ausgestaltung in der Hand eines praktisch geschulten Apothekers, der gewöhnt ist, wissenschaftliche Überlegung mit technischer Geschicklichkeit zu vereinen, vielfach zu sehr guten Ergebnissen führt. Jedoch kann ich Herrn Dr. Herzog nicht beipflichten, wenn er sagt, das Perkolationsverfahren könne als das der Zukunft betrachtet werden. Nein, nicht ein Verfahren der Zukunft wollen wir uns aussuchen oder ausgestalten, sondern nach wie vor und noch viel mehr wie früher darauf hinarbeiten, dass jede Tinktur und jedes Extrakt sein eigenes Darstellungsverfahren erhält. Diese Notwendigkeit hat sich auch wieder aus der Diskussion in der Aprilsitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft ergeben. Mazeration, Digestion, Perkolation, einfache Lösung oder langsame Lösung per descensum, alle diese Verfahren sind im Apothekenlaboratorium heute nicht zu entbehren. Für nichts ist die praktische Pharmacie weniger geeignet als für die Schablone.

Ich habe vor Jahren (auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung, Pharm. Ztg. 1898, Nr. 78) einmal angeregt, man möge

durch massgebende Erläuterung der zur Anwendung zu bringenden Methoden bei der Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten und des spezifischen Gewichtes, durch Festlegung der Begriffe heiss und kalt, der Tropfengrösse und dergleichen die Prüfungsarbeit des Apothekers auf eine einheitliche, sichere Grundlage stellen; und das zurzeit geltende Arzneibuch hat diese Forderung zum Teil auch erfüllt. In gleicher Weise, meine ich, sollte das Arzneibuch auch die produktive Tätigkeit des Apothekers dadurch unterstützen und auf eine sichere technische Grundlage stellen, dass es den technischen Fortschritten in der Extrakt- und Tinkturbereitung durch Aufnahme passender Vorschriften von Fall zu Fall mehr Rechnung trägt als bisher. Dabei gehe ich aber nicht so weit, dass ich, wie dies vor vier Wochen hier angedeutet wurde, der Arzneibuchkommission auch die Ausarbeitung solcher Vorschriften und deren Erprobung in besonders dazu eingerichteten Laboratorien anempfehlen oder zur Pflicht machen möchte.

Das Suchen nach Besserem, das Studieren und Probieren zum Zwecke der Ausgestaltung unseres Arzneischatzes ist vielmehr in erster Linie Aufgabe des in der Praxis stehenden Apothekers, und die galenischen Präparate bilden diejenigen Arzneiformen, an denen der Apotheker seine Kunstfertigkeit und Wissenschaft am ersten erweisen kann. Die schöne und heute noch wie vor 100 und mehr Jahren selten anregende Arbeit der Vervollkommnung und Verbesserung soll der Apotheker sich nicht nehmen lassen. Die vielen kleinen Freuden, welche eine solche Laboratoriumsarbeit mit sich bringt und die allerdings nur der zu schätzen weiss, der selbst in der Defektur mitarbeitet, sind mindestens soviel wert wie irgendwelcher wissenschaftliche Erfolg. Wenn wir nun auch der Arzneibuchkommission dankbar sein werden, wenn einzelne ihrer Mitglieder uns bei der Ausarbeitung neuer Darstellungsvorschriften und Methoden unterstützen, so sollte doch die Hauptarbeit in dieser Beziehung im Apothekenlaboratorium geleistet werden.

Die technischen Fortschritte, welche in der Tinkturbereitung zu verzeichnen sind, entstammen auch zumeist dem Apothekenlaboratorium, während wissenschaftlich hervorragende pharmaceutische Hochschullehrer mit ihren Schülern uns gezeigt haben, dass selbst diese uralte Arzneiform demjenigen, der die Errungenschaften und Hilfsmittel der pharmaceutischen Wissenschaft und Technik zu überblicken und anzuwenden in der Lage ist, noch immer eine ganze Reihe wissenschaftlicher Probleme und Anregungen darbietet, deren Verfolgung lohnend erscheint.

Von deutschen Gelehrten sind es in letzter Zeit vornehmlich Kunz-Krause und Thoms gewesen, denen wir in dieser Be-

ziehung wertvolle Hinweise verdanken. Ersterer erklärte in sehr geistreicher Weise die Veränderungen, denen unsere Tinkturen unterworfen sind, während letzterer vornehmlich auf die Bedeutung des Gerbsäuregehaltes alkaloidreicher Extrakte und Tinkturen hinwies. Das sind Arbeiten von allgemeiner Bedeutung, die nicht unberücksichtigt bleiben dürfen, wenn wir weiter technische Fortschritte in der Tinkturenbereitung machen wollen. Hätte man z. B. gerade diese beiden Arbeiten im Auge behalten, so wäre ein Vorschlag unmöglich gewesen, der vor einiger Zeit von Amerika aus gemacht worden ist, nämlich gerbstofffreie China-, Digitalis- und andere alkaloidhaltige Tinkturen darzustellen. Besser in den Rahmen unserer heutigen Bestrebungen passt ein Vorschlag von Ecalle, welcher bezweckt, wie das bei den Extrakten schon gesagt wurde, wieder mehr Tinkturen aus frischen Kräutern zu bereiten. Dabei hat er das hierzu übliche Verfahren der einfachen Mazeration des zerquetschten Krautes mit 90prozentigem Alkohol, welches je nach dem derzeitigen Wassergehalt des Krautes sehr verschiedene Auszüge liefert, in einer Weise modifiziert, die der homöopathischen Essenzenbereitung nahe kommt oder wohl auch nachgeahmt ist. Man zerquetscht die frische Pflanze (am besten kurz vor dem Verblühen), bringt sie in die Presse und presst ab. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit dem gleichen Gewicht 90prozentigen Weingeists gemischt. Darauf mazeriert man den Rückstand zehn Tage lang mit dem gleichen Gewicht 90prozentigen Alkohols, presst wieder ab und mischt die jetzt erhaltene Flüssigkeit mit der bei der ersten Pressung gewonnenen. Dann lässt man längere Zeit absetzen, dekantiert und filtriert. Ecalle hat auf diese Weise eine Tinct. Herb. Aconiti von sehr gleichmässigem und hohem Alkaloidgehalt erhalten. Immerhin drängt sich dem Praktiker die Frage auf, ob bei dem Vermischen der wässerigen und alkoholischen Auszüge nicht eine Menge wertvoller Bestandteile ausfallen und durch die Filtration entfernt werden.

Ein anderer Vorschlag, der den Bestrebungen nach Vereinfachung der Darstellung gemischter Arzneiformen entgegenkommt und dem Prinzip huldigt, welches die schweizerische Pharmakopoekommission bezüglich der Darstellung verschiedener Säfte neuerdings angenommen hat, bezweckt, die gemischten Tinkturen durch Mischung der einfachen Tinkturen herzustellen, wodurch der Lagerbestand des Apothekers allerdings nicht unwesentlich verringert würde. Pruys, dem wir diesen Vorschlag verdanken, gab z. B. folgende Vorschrift zu Tinctura Chinae composita:

| | | |
|---|---|---|
| Tinktur. Chinae . . . . | 30,0 | (25,0) |
| „ Aurant.. . . . | 10,0 | |
| „ Gent. . . . . | 10,0 | |
| „ Cinnam. . . . | 5,0 | |
| | 55,0 | (50,0) |

Es würden zur allgemeineren Einführung dieses Mischungsverfahrens allerdings einige Tinkturen notwendig, die von dem D. A.-B. nicht geführt werden (Tinkt. Croci, Zedoar, Centaur., Aur. immat., Galang., Caryoph., Cardam.), doch sind diese zum Teil schon in jeder Apotheke vorhanden oder leicht herzustellen. Jedenfalls gewinnt der Apotheker insofern dabei, als er jederzeit jedes auch geringe Quantum einer Tinktur ex tempore darstellen kann und die verhältnismässig grossen Verluste vermieden werden, die z. B. bei der Darstellung von nur 500,0 *g* Tinct. Chinae comp. oder Tinctura Rhei vinosa kaum zu umgehen sind. Durchaus einheitliche Darstellung der einzelnen einfachen Tinkturen in bezug auf Medium und Konzentration wäre dabei natürlich Bedingung. Haltbare und klare Mischungen verschiedener Tinkturen erhält man übrigens nach Lecuyer sehr einfach durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Zitronensäurelösung (1 : 1 mit Spiritus). Auf je 15 *g* des Tinkturengemisches bedarf man nur eines Tropfens der Zitronensäurelösung, um die folgenden Mischungen klar zu erhalten: Tinctura Rhei und Chinae; Tinctura Rhei und Colombo; Tinctura Gentianae, Strychni, Chinae und Colombo; Tinctura Anisi stell., Gentianae und Strychni; Tinctura Hydrastis Canadensis und Hamamelidis; Tinctura Kolae und Cocae; Tinctura Anisi stell., Ipecacuanhae, Strychni und Boldo; Tinctura Grindel. robust., Droserae und Ipecacuanhae.

Die Darstellung von Tinkturen aus Harzen und harzähnlichen Drogen, wie Tinct. Aloës — Catechu — Galbani — Guajaci, u. a. m., lässt sich nach Mischel sehr schnell und mit demselben guten Resultat wie durch Digestion dadurch bewirken, dass man das Harz mit Spiritus einige Zeit stehen lässt, dann im Dampfbade zur Lösung bringt (wohl am Rückflusskühler. Ref.), durch ein Sieb reibt und den Rückstand nochmals in gleicher Weise mit Spiritus behandelt. Zuletzt werden die Siebkolaturen mit der nötigen Menge Spiritus auf das erforderliche Gewicht gebracht. Nach des Verfassers Ansicht ist es hierbei nicht einmal notwendig, die Drogen als Pulver zu verarbeiten, wie dies E. Dieterich, der die Methode zuerst für die Reinigung von Ammoniacum vorgeschlagen hat, für zweckmässig hielt. Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Harztinkturen, welches auf der fraktionierten Auslaugung der Harze beruht, hat Arzberger in Vorschlag gebracht. Dasselbe soll schneller zum Ziele führen als Mazeration und Perkolation, scheint

mir aber doch nicht vorteilhafter als das übliche Lösen per descensum, d. h. durch Einhängen in einen Filtrierkorb oder so ähnlich, wie es in unserer vorigen Sitzung ja auch empfohlen worden ist. Nach Arzberger wird das gleichmässig grob pulverisierte Harz zuerst im Verhältnis $1:2^1/_2$ mit Weingeist angesetzt, durch einige Tage unter öfterem Umschütteln mazeriert und dieser erste Auszug dann in eine Flasche abgegossen. Nun wird $1^1/_2$ T. Weingeist auf das Harz gegossen, abermals einige Tage mazeriert und dann dieser zweite Auszug mit dem ersten vereinigt. Schliesslich wird der restliche Teil des Menstruums auf das noch ungelöste Harz gegeben, so dass jetzt das Verhältnis von Harz und Weingeist 1 : 1 ist. Nach abermaligem Mazerieren wird dieser dritte Auszug abgeseiht und mit den beiden früheren vereinigt. Zum Schluss ist das Verhältnis zwischen Harz und Weingeist also das vorgeschriebene $1:5$ ($2^1/_2 + 1^1/_2 + 1 = 5$). Ebenso gute Resultate sollen erhalten werden, wenn man das Auslaugen in den Verhältnissen 1 : 3, 1 : 2 und 1 : 1 vornimmt.

Ich möchte hieran anschliessend noch einen anderen Vorschlag machen, der an das Verfahren sich anlehnt, wie es in der Technik fast überall angewendet wird, wenn es gilt, lösliche Stoffe aus Drogen oder anderen Materialien zu gewinnen, nämlich das Extrahieren in der Wärme. Bei einer ganzen Reihe von Tinkturen, nicht nur bei Harztinkturen, liegt kein wichtiger Grund vor, weshalb man dieselben nicht ebensogut warm, also etwa bei 70—80° herstellen soll wie bei 15—20°. Es geht das viel schneller vonstatten, wie die Mazeration und Perkolation, und das Endergebnis ist, zumal bei einfachen Tinkturen (Absynthii, Gentianae etc.), mindestens dasselbe. Es wird also Zeit und Raum und gleichzeitig auch Arbeit gespart. Man kann recht gut ein Kilo einer Tinktur einen halben Tag oder auch einen ganzen in einem Kolben mit Rückflusskühler auf den Dampfapparat setzen, lässt dann über Nacht erkalten, presst oder saugt ab und wird finden, dass die so gewonnene Pressflüssigkeit ebenso reich an gelösten Stoffen ist und ebenso aromatisch, wie eine durch Mazeration erhaltene Tinktur. Ja, man wird auf diese Weise sogar in manchen Fällen gleichzeitig noch eine Gewähr für die Haltbarkeit der betreffenden Tinktur erzielen, denn es werden durch die längere Erwärmung die Mikroorganismen bzw. Enzyme und Fermente zerstört, welche bei Tinctura Kino z. B. das Gelatinieren und bei anderen Tinkturen wieder andere Veränderungen hervorbringen.

Man könnte vielleicht befürchten, dass solche Tinkturen trotz der Abkühlung vor dem Pressen mehr absetzen als andere Ich habe besonders starkes Absetzen ähnlich zubereiteter Pflanzenauszüge nicht beobachten können, und schliesslich macht man ja auch

den durch Perkolation hergestellten Tinkturen den gleichen Vorwurf. Vielleicht lässt sich dem aber dadurch abhelfen, dass man das spätere Absetzen durch Zugabe von etwas Gummi arabicum verhindert. (Es würde dazu eine sehr kleine Menge genügen, die für die Wirksamkeit solcher Tinkturen gar nicht in Betracht kommt.) Nach Astrucs und anderer Arbeiten soll derselbe ja in vorzüglicher Weise geeignet sein, alle etwa sich ausscheidenden Bestandteile entweder in Lösung oder doch in so feiner Verteilung zu halten, dass die Flüssigkeit klar erscheint, selbst wenn Substanzen vorhanden sind, die unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Trübung verursachen würden. Fürchtet man eine oxydierende Wirkung des Gummis, so kann letzteres ja vorher durch entsprechendes Erhitzen von seinen Oxydasen befreit werden. Oder, das ist der andere Weg, man klärt die Tinkturen von Anfang an energisch mit Talkum oder etwas Ähnlichem. Dass zur Klärung fettreicher Tinkturen (und Extrakte), z. B. aus Strychnossamen, Strophanthussamen etc., Paraffin empfohlen worden ist, sei bei dieser Gelegenheit nur erwähnt. Man gibt 8—10% Paraffin zu der zu entfettenden Tinktur oder Extraktlösung, erhitzt unter stetem Agitieren auf 70—80°, lässt erkalten und entfernt nach 24 Stunden das Paraffin, welches alles Fett aufgenommen hat.

Meine Herren! Was ich soeben vorgetragen oder in Erinnerung gebracht habe, erschöpft natürlich nicht im entferntesten das mir gestellte Thema. Aber es dürfte genügen, die Richtung zu zeigen, in welcher sich in letzter Zeit vornehmlich die Vorschläge zur technischen Vervollkommnung der Extrakt- und Tinkturenbereitung bewegt haben. Wollte man auf Einzelheiten eingehen, so liesse sich ein ganzer Jahrgang der Berichte unserer Gesellschaft damit füllen. Jedes Extrakt und jede Tinktur hat eine besondere Entwicklungsgeschichte, besondere Eigenschaften und Tücken und bedarf einer ganz besonderen individuellen wissenschaftlichen und technischen Behandlung.

Behalten wir das im Auge und verlieren wir bei unseren technischen Bemühungen niemals den Konnex mit dem, was wissenschaftliche Erfahrung und Überlegung uns lehren, dann wird auch die zurzeit scheinbar monotone und schematische Laboratoriumsarbeit dem Apotheker wieder Freude bereiten. Und andererseits wird jeder Schritt vorwärts, den die pharmazeutischen Wissenschaften tun, auch dem Praktiker immer von neuem eine ganze Reihe von Problemen aufrollen, deren Verfolgung uns selbst und der leidenden Menschheit zum Nutzen gereicht, auch bei der Extrakt- und Tinkturenbereitung.

---

## 533. W. Lenz-Berlin: Über einen neuen Dampf- und Druckperkolator.

Vorgetragen in der Sitzung am 4. Mai 1905 vom Verfasser.

---

Bei meinen Versuchen zur Darstellung des Podophyllotoxins musste das Rhizompulver von Podophyllum peltatum sowie andere Rohstoffe mit verschiedenen, zum Teil leicht flüchtigen Lösungsmitteln ausgezogen werden. Dabei war besonders die Herstellung der Auszüge mit siedendem Chloroform überaus lästig. Die Verbreitung der Chloroformdämpfe im Arbeitsraum wirkte an sich unangenehm, und noch mehr belästigte das durch Verbrennung der Chloroformdämpfe an den im Arbeitsraum stets brennenden Gasflammen entstehende Phosgen. Es erschien daher notwendig, die betreffenden Arbeiten in einem geschlossenen Extraktionsgefäss vorzunehmen, das auf Grund der vorliegenden Erfahrungen zwar für die damaligen besonderen Zwecke gebaut wurde, sich aber inzwischen so bewährt hat, dass es mit Rücksicht auf die erzielten Ergebnisse allgemein für phytochemische Arbeiten empfohlen werden kann.

Der neue Dampf- und Druckperkolator ist Fig. 1 in der Ansicht, Fig. 2 im Längsschnitt, lezterer $^1/_6$ natürlicher Grösse, abgebildet. Er ist aus Kupfer gebaut, innen gut verzinnt und ohne Ecken und Furchen, die sich der Reinigung entziehen könnten. Der mittlere, nach unten schwach konische Teil des im Querschnitt kreisrunden Perkolators ist mit einem Mantel umgeben, der durch strömendes Wasser oder durch beliebige Heizdämpfe dauernd auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden kann. In den unteren Schlussring des Perkolators ist innen eine frei herausnehmbare Siebplatte von verzinntem Messing eingepasst, so dass ihre Oberfläche mit derjenigen des Schlussringes eine kreisrunde Ebene bildet. Diese bedeckt man beim Gebrauch mit einer passenden Filterscheibe. Letztere wird dann noch durch einen genau passenden schweren Ring von verzinntem Messing auf die Unterlage festgedrückt. Der Ring ist mit einem Bügel zum Herausnehmen versehen. Der Raum unter der Siebplatte geht kurz trichterförmig zu und sein abwärts gerichteter Stutzen wird mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der seinerseits einen Glashahn trägt, dessen oberer Ansatz nicht über dem Stopfen in den Innenraum des Apparates hineinragen darf. Der Korkstopfen wird durch eine Messingmutter so in den unteren Hals des Perkolators gepresst, dass er auch bei Anwendung hohen Druckes nicht herausgeschleudert

werden kann. Der obere Schlussring des Perkolators ist gegen den Schlussring des Deckels durch einen in einer Rille des letzteren

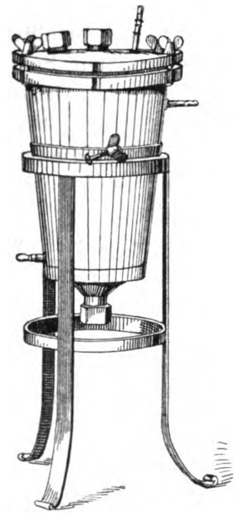


Fig. 1.

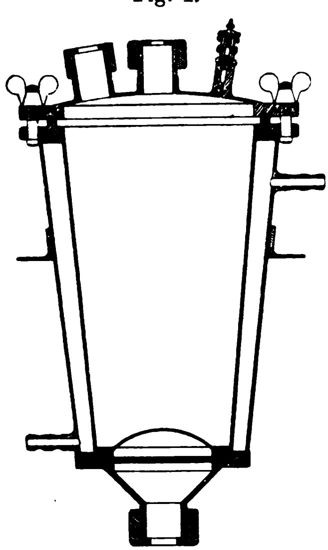


Fig. 2.

eingelassenen Ring aus Gummi oder aus Asbest abgedichtet. Die beiden oberen Schlussringe werden durch sechs abnehmbare Flügelschrauben gegeneinander gepresst. Der Deckel des Perkolators

trägt zwei Röhrenansätze, von denen der eine zur Befestigung eines Druckmessers, der andere zur Aufnahme des abwärts nach einem Kühler führenden gläsernen Destillierwinkels oder eines Thermometers bestimmt ist. Die Korkverschlüsse beider Röhrenansätze werden ebenfalls durch übergreifende Schraubenmuttern druckdicht festgehalten. Schliesslich trägt der Deckel noch ein gewöhnliches Fahrradventil. Letzteres ermöglicht, bis zu zwei Atmosphären Überdruck und mehr in den geschlossenen Raum des Apparates zu pressen. Die Kupferstärken würden die Anwendung von drei Atmosphären Überdruck gestatten.

Der vorliegende Apparat ist also im wesentlichen ein ganz gewöhnlicher Perkolator, der auch genau so gehandhabt werden kann, wie dieser. Er gestattet aber leicht eine Erwärmung während der Arbeit. Diese Erwärmung habe ich stets durch Einleiten von Wasserdampf in eine der beiden Öffnungen des Dampfmantels vorgenommen. Handelte es sich um schwache Erwärmungen, so wurde wenig Dampf in den oberen Ansatz des Mantels eingeleitet und das verdichtete Wasser aus dem unteren Ansatz entfernt. Sollte längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt werden, so wurde der Dampf in den unteren Ansatz eingeleitet und der aus dem oberen Ansatz ausströmende Überschuss abgeführt. Der Mantel wirkte in diesem Falle als Rückflusskühler und bei richtiger Regulierung der Heizflamme brauchte das Wasser im Dampfentwickler (Dampfkanne) nur selten erneuert zu werden. Die Temperatur im Innern des Apparates konnte mit einem Thermometer beobachtet werden, das durch den später zur Aufnahme des Destillierwinkels bestimmten Röhrenansatz eingeführt wurde. Dass man statt Wasserdampf auch andere Dämpfe zur Erzielung ganz gleichbleibender Temperaturen verwenden kann, ist klar.

Ist die Arbeit des Ausziehens bzw. Erwärmens beendigt, so gewinnt man den in dem Pflanzenpulver durch Kapillarität zurückgehaltenen Auszug, indem man bei oben geschlossenem Apparat und geöffnetem Abflusshahn durch das Fahrradventil mit Hilfe der bekannten Fussluftdruckpumpe Luft in den Apparat drückt. Es ist geradezu erstaunlich, wie vollständig bei Anwendung feiner Pulver die Flüssigkeit aus denselben durch Luftdruck entfernt wird. Bedingung hierfür ist, dass das verwendete Pulver mindestens zum grösseren Teile aus feinem Pulver besteht. Sicher wirkt bei Pulvern das Herausdrängen der Flüssigkeit durch Luftdruck besser und vollständiger als Auspressen. An ein Absaugen, wie es bisher in ähnlichen Fällen üblich war, ist bei flüchtigen und heissen Flüssigkeiten wegen der Siedepunktserniedrigung bei Anwendung der Luftverdünnung nicht zu denken.

Hier ist gerade die den Siedepunkt erhöhende Verwendung eines starken Luftdrucks angezeigt. Der neue Druckperkolator vereinigt und ersetzt bei der Anfertignug von Pflanzenauszügen zwei sonst getrennt gehandhabte Geräte, nämlich den Perkolator und die Presse.

Ist das Lösungsmittel möglichst vollständig durch die Luft herausgedrängt, so schliesst man den Abflusshahn, setzt den Destillierwinkel auf, verbindet ihn mit einem Kühler und gewinnt nun (bei flüchtigen Lösungsmitteln) die letzten Reste des in dem Pflanzenpulver noch zurückgebliebenen Lösungsmittels, indem man es durch Heizen des Dampfmantels abdestilliert. Hört das Abtropfen aus dem Kühler auf, so öffnet man den Abflusshahn des Perkolators und drückt — hier am besten mit Hilfe eines Wasserstrahlgebläses — einen langsamen Luftstrom von unten durch das erschöpfte und erhitzte Pflanzenpulver. Dadurch werden die letzten Spuren des Lösungsmittels entfernt und im Perkolator bleibt das Pflanzenpulver vollständig trocken zurück. Will man diese Arbeit ausführen, so bedeckt man zweckmässig vor Beginn des Ausziehens das in den Perkolator eingeschichtete feuchte Pflanzenpulver mit einem gut durchlässigen Kolatorium. Dieses hält dann die bei dem letzten Abblasen der Dämpfe leicht aufwirbelnden Staubteilchen zurück.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Apparates wurden bei einer Anzahl von Versuchen die Mengen der verwendeten Lösungsmittel und die eingetretenen Verluste bestimmt. Dem Auslaugen wurde in allen Fällen Pulver des Rhizoms von Podophyllum peltatum unterworfen. Dieses Pulver hatte ein Sieb von 26 Maschen auf den laufenden Zentimeter passiert, bestand jedoch zum grösseren Teil aus Partikelchen, die durch ein Sieb mit 43 Maschen abgesiebt werden konnten. Die Auszüge wurden nicht durch stetiges Perkolieren, sondern durch wiederholtes Anfeuchten, 24—48 stündiges Stehenlassen unter entsprechendem Erwärmen und Abpressen mit Luftdruck gewonnen. Die Anwendung dieser unterbrochenen Perkolation wird ermöglicht durch das Abpressen des Auszuges im Apparate selbst mit Hilfe von Luftdruck und gestattet ein vollständiges Ausziehen mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen und bei sehr geringen Verlusten an Lösungsmitteln. Das Auslaugen wurde stets so oft wiederholt, bis die Menge des im letzten Auszuge Gelösten für die Ausbeute nicht mehr in Betracht kam.

Versuch 1. 1575 *g* Podophyllumpulver wurden in drei Absätzen mit 1100 *g*, 750 *g*, 700 *g*, im ganzen also mit 2250 *g* leicht siedendem Petroläther erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 750 *g*, 700 *g*, 630 *g*, bei der Destillation aus dem Pulver 200 *g*, im ganzen also 2280 *g* Petroläther. Der Verlust an Petroläther betrug also 270 *g* = 10,6 pCt. der angewendeten Menge.

Versuch 2. Das aus Versuch 1 rückständige, staubtrockene Pulver wurde in drei Absätzen mit 2700 *g*, 1140 *g*, 185 *g*, im ganzen also mit 4025 *g* siedend heissem Chloroform erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 12 0 *g*, 1525 *g*, bei der Destillation aus dem Pulver 825 *g*, im ganzen also 3560 *g* Chloroform. Der Verlust an Chloroform betrug also 465 *g* = 11,6 pCt. der angewendeten Menge.

Versuch 3. Der von Chloroform vollständig befreite Rückstand aus Versuch 2 wurde mit 1080 und 900 *g*, im ganzen also mit 1980 *g* Äther erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 550 *g*, 840 *g*, bei der Destillation aus dem Pulver 380 *g*, im ganzen also 1770 *g* Äther. Der Verlust an Äther betrug also 210 *g* = 10,6 pCt. der angewendeten Menge.

Versuch 4. Der völlig trockene Rückstand aus Versuch 3 wurde nun dreimal mit kaltem Alkohol, dann bis zur Erschöpfung zwölfmal mit siedendheissem Alkohol ausgezogen. Verwendet wurden hierzu 1350 *g*, 1000 *g*, 840 *g*, 900 *g*, 885 *g*, 800 *g*, 850 *g*, 850 *g*, 810 *g*, 890 *g*, 850 *g*, 800 *g*, 700 *g*, 850 *g*, 900 *g*, im ganzen 13 275 *g* Alkohol. Das Gewicht der erhaltenen Auszüge betrug 863 *g*, 902 *g*, 910 *g*, 905 *g*, 730 *g*, 945 *g*, 610 *g*, 950 *g*, 770 *g*, 900 *g*, 790 *g*, 730 *g*, 710 *g*, 685 *g*, 1020 *g*, im ganzen 12 420 *g* Auszug, in diesem 110 *g* Extrakt, bleiben 12 310 *g* Alkohol; durch Abdestillieren aus dem rückständigen Pulver wiedergewonnen 500 *g*, im ganzen also wiedergewonnen 12 810 *g* Alkohol. Der Verlust an Alkohol betrug also 465 *g* = 3,5 pCt.

Versuch 5 diente nur zur Feststellung des nach dem Abpressen mit Pressluft vom Pulver zurückgehaltenen Petroläthers. Hier wie auch sonst überall wurde die Luft nicht länger durch das Pulver gepresst, als zum Verdrängen der Flüssigkeit notwendig war. 1455 *g* Pulver liessen nach der Entfettung und dem Abpressen mit Pressluft durch Destillation noch 228 *g* Petroläther gewinnen.

Versuch 6. Der trockene Rückstand von Versuch 5 wurde mit heissem Chloroform erschöpft. Nach der Behandlung mit Pressluft wurden durch Destillation aus dem Pulver 706 *g* Chloroform gewonnen.

Versuch 7 wie Versuch 5. Aus 1365 *g* Pulver wurden noch 245 *g* Petroläther durch Destillation gewonnen.

Versuch 8 wie Versuch 6. Aus den mit heissem Chloroform erschöpften Rückständen des Versuchs 7 wurden bei der Destillation 890 *g* Chloroform erhalten.

Man sieht, es lohnt sich, die abgepressten Rückstände abzudestillieren. Beim Abpressen mit den gewöhnlichen mechanischen Pressen — selbst mit den vorzüglichsten Differential-Hebelpressen —

würde sowohl Petroläther wie Chloroform vollständig verdunstet sein und aus dem rückständigen Presskuchen hätte man sicher nichts abdestillieren können. Zudem lassen sich Pulver, die zum grössten Teile aus feinem Pulver im Sinne des Arzneibuches bestehen, praktisch recht schlecht mit den üblichen Druckpressen behandeln. Andererseits lassen sich grobe Pulver oder gar Spezies mit Druckluft überhaupt nicht abpressen. Aus diesen kann lediglich mit den gewöhnlichen Druckpressen der ihnen anhaftende Auszug gewonnen werden. Beim Pressen werden dann die vorhandenen Hohlräume zusammengedrückt und daraus die nicht bereits freiwillig abgelaufene Flüssigkeit ausgequetscht. Es bleiben zwischen den zusammengepressten Teilchen aber noch eine beträchtliche Masse Kapillarräume, aus denen kein noch so grosser Druck die Flüssigkeit entfernt. Davon kann man sich leicht durch Abdestillieren der Pressrückstände von Tinkturen überzeugen. Deshalb ist bei Anwendung der bisher üblichen Druckpressen der Verlust an Flüssigkeit meist erheblich.

Aus der Praxis der Alkaloidbestimmungen ist es hinlänglich bekannt, dass eine rasche und vollständige Auslösung der wirksamen Bestandteile nur bei Verwendung feiner — mindestens mittelfeiner — Pulver stattfindet. Diese hat man bei phytochemischen Arbeiten bislang weniger verwendet, weil sie sich rein mechanisch zu schlecht auspressen lassen und es daher vorteilhafter schien, bei Darstellungen auf eine geringfügige Mehrausbeute zu verzichten und dafür an den teuren Lösungsmitteln zu sparen. Die Anwendung der Pressluft zum Verdrängen der Auszüge und die Gewinnung des dann noch zurückgehaltenen Lösungsmittels durch Destillation — wobei die Dämpfe schliesslich durch einen Luftstrom nach dem Kühler getrieben werden — unmittelbar aus dem verwendeten Perkolator scheint mir jedoch beim Vorhandensein entsprechender Einrichtungen noch einfacher, vorteilhafter und reinlicher zu sein als das bisherige Verfahren. Dass man meinen Dampf- und Druckperkolator auch ganz so benutzen kann wie einen gewöhnlichen Perkolator, liegt auf der Hand. Will man das tun, so bringt man über dem Perkolator eine mit dem Lösungsmittel gefüllte Niveauflasche an, deren abwärts gerichtetes, etwa 1 *cm* starkes Abflussrohr mit seinem unteren Ende durch den mittelsten Rohransatz des Perkolatordeckels bis über das den Inhalt des Perkolators bedeckende Tuch gesteckt wird. Die Nachfüllung der Flüssigkeit geschieht dann automatisch durch die Niveauflasche. Nach Erschöpfung des Pflanzenpulvers schliesst man die bis dahin locker verstopfte Öffnung des Deckels, verdrängt die Flüssigkeit durch Pressluft und destilliert den letzten Rest des Lösungsmittels ab.

Ich möchte mir nun noch einige Worte zur theoretischen Begründung einiger Einzelheiten in der Praxis des Perkolierens erlauben. Es ist bekannt, dass am besten das Pflanzenpulver mit so viel des Lösungsmittels behandelt wird, dass das Gemenge in der Hand ballt, d. h. dass man aus demselben eine weiche, plastische Masse bilden kann. Nimmt man mehr Lösungsmittel, rührt man also z. B. zu einem dicken Brei an, so dauert die Extraktion länger. Woher rührt das? Eine Erklärung dieser empirisch festgestellten und anerkannten Tatsache ist meines Wissens bisher nicht veröffentlicht. Die Tatsache selbst findet in den zahlreichen Arbeiten ihren Ausdruck, durch die für jedes der verschiedenen Pflanzenpulver die günstigste Menge der zum Anfeuchten erforderlichen Menge Lösungsmittel festgestellt worden ist. Besonders die Amerikaner haben diese Einzelheit sehr sorgfältig bearbeitet. Es ist klar, dass nach dem Verarbeiten eines Pulvers mit einer Flüssigkeit zu einer formbaren Masse die Teilchen des Pulvers gebunden sind. Eine gewisse Kraft hält sie zusammen, so dass sie, einmal zusammengedrückt, nicht mehr einzeln der Schwerkraft gehorchen und auseinanderfallen. Diese zusammenhaltende Kraft wirkt als Spannung, ähnlich wie ein luftverdünnter Raum. Sie ist ja in der Tat identisch mit der Kapillarattraktion und, wie diese, wirkt sie in ihrem Bereiche dem Luftdrucke entgegen. Je feiner das Pulver, oder mindestens ein beträchtlicher Teil desselben, um so beträchtlicher die Kapillarattraktion. Für runde Glasröhren vom Durchmesser $r$ ist die bei Wasser, Alkohol usw. gegen Luft dem Luftdruck entgegengesetzte Zugkraft $\frac{2\,r.\pi.\,T}{r^2\,\pi} = \frac{2\,T}{r}$, wobei $T$ die Konstante der Oberflächenspannung zwischen Luft und Flüssigkeit ist. Je kleiner $r$, um so grösser wird der Wert des Bruchs $\frac{2\,T}{r}$. In unserem Falle handelt es sich nicht um kreisrunde Röhren, sondern um unregelmässige Abstände, deren mittlerer Wert etwa $r$ entsprechen würde. Je feiner nun das Pulver, um so kleiner werden im allgemeinen diese Abstände, um so grösser wird die innere Zugkraft der Masse, die Plastizität derselben sein. Natürlich hat das durch die Zerfaserung der organischen Gewebe seine Grenzen. Aber es ist doch wahrscheinlich, dass gerade dieser innere Zng vorteilhaft auf den Lösungsprozess wirkt. Beim Lösen der Inhaltstoffe findet eine Verminderung der festen Bestandteile und eine entsprechende Vermehrung der Flüssigkeit statt. Diese Arbeit wird augenscheinlich durch die Oberflächenspannung begünstigt. Es ist anzunehmen, dass diese Begünstigung unter ähnlichen Verhältnissen zustande kommt, wie die bessere Durchdringung der Hohlräume eines Pflanzenpulvers im luftleeren Raume. Rührt

man von vornherein das Pulver zu Brei an, so verzichtet man auf die Ausnutzung der Oberflächenspannung zugunsten der Lössungsprozesse.

Die Verdrängung der Flüssigkeit aus den Kapillarräumen durch Druckluft wird ceteris paribus um so vollständiger erfolgen, je gleichmässiger und lückenloser die feuchte Pulvermasse in den Perkolator geschichtet ist. Bei dem allmählichen Nachfüllen der Flüssigkeit gleichen sich überdies geringe Abweichungen von den günstigsten Bedingungen aus.

Mehr noch als diese physikalische Betrachtung dürfte für Anwendung der Pulver und damit des Pressens durch Druckluft sprechen, dass in den feinen Pulvern, wie jeder Mikroskopiker weiss, die Zellen dünnwandiger Gewebe fast sämtlich geöffnet bzw. als Trümmer vorhanden sind und Zellkomplexe, deren Inhaltstoffe durch Diffusion gelöst werden müssen, kleiner und weniger häufig sind als bei groben Pulvern.

Die Versuche 1—8 sind bereits vor 2 Jahren in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Der jetzt hier vorgeführte Dampf- und Druckperkolator ist von Herrn Professor Thoms für das Pharmazeutische Institut der Universität Berlin beschafft worden und dient dort zu den einschlägigen Arbeiten. Lieferant der beiden bisher in Gebrauch gezogenen Dampf- und Druckperkolatoren war Kupferschmied Hösselbarth in Leipzig.

---

## 534. W. Bruns-Elberfeld: Über die Extraktion unter Anwendung von Druck.

Vorgetragen in der Sitzung am 4. Mai 1905 vom Verfasser.

Die Erfahrungen und Beobachtungen, welche Herr Dr. Herzog in der letzten Sitzung der Pharmazeutischen Gesellschaft über seine Versuche betreffend die Extraktion unter Druck mitgeteilt hat, kann ich im allgemeinen als durchaus wertvoll bezeichnen. Aber ein abschliessendes Urteil über das Druckverfahren gestatten diese Versuche nicht. Herr Dr. Herzog hat fast durchweg negative Ergebnisse erzielt. Negative Ergebnisse habe ich auch gehabt, aber auch positive. Die Gegenüberstellung beider aber ermöglicht es erst, die Ursachen des Erfolges und des Misserfolges zu finden, die ungünstigen Bedingungen zu meiden und die günstigen zu suchen. So erst kann es gelingen, den Faden zu knüpfen, welcher Ursache und Wirkung

verbindet. Wie vorsichtig man überhaupt mit der Abgabe eines Urteils sein muss, beweist der Umstand, dass nicht selten unter scheinbar ganz gleichen Bedingungen entgegengesetzte Ergebnisse erhalten werden. So ist es z. B. mir ergangen, als ich versuchte, Gummi arabicum unter Druck zu lösen. Ich bediente mich damals eines ziemlich engen Wasserstandsrohres und bewirkte die Lösung unter Druck in wenigen Stunden. Später in einem anderen Apparat gelang mir die Lösung des Gummi unter sonst gleichen Bedingungen durchaus nicht Die Ursache des Misserfolges lag darin, dass der neue Apparat weitere Abmessungen zeigte als das alte Rohr. So konnte sich das Gummi unten ablagern und der Druck nagelte es dort fest, ohne es zu lösen. Im Wasserstandsrohr dagegen blieb das Gummi aufeinander geschichtet liegen. Das Druckwasser konnte also von allen Seiten wirken und die Lösung erfolgte baldigst.

Nachdem nunmehr zahlreiche Versuche vorliegen und die Ursachen der Erfolge und der Misserfolge dem Blicke offen liegen, lässt sich die Sachlage wie folgt überblicken:

Ziel einer jeden Extraktion ist, mit geringsten Flüssigkeitsmengen die Substanz zu erschöpfen. Diesem Zwecke kann der Druck förderlich, aber auch hinderlich sein. Da also eine verschiedenartige Wirkung des Druckes vorliegt, ist man genötigt, die Extraktionsstoffe in zwei grosse Gruppen zu trennen. Die erste Gruppe umfasst die formlosen Massen, die Erzeugnisse der lebenden Zelle, also z. B. Harze, Gummi, Eiweiss, Opium, Aloe u. a. Die zweite Gruppe umfasst die geformten Körper der Pflanzen- oder Tierwelt, also alle Körper, deren Baumaterial die Zelle ist, Rinden, Wurzeln Hölzer und dergleichen.

Die formlosen Massen verwendet man am besten als grobes Pulver, gibt ihnen aber, um das Ballen zu verhindern, ein reichliches Zwischenmaterial von geschnittener Holzwolle.

Man setzt nur soviel Flüssigkeit hinzu, dass ein dicker Brei entsteht, und lässt hierauf den Druck wirken. Der Druck erfüllt hier in wenigen Stunden die Aufgabe, die Substanz auf dem härteren Zwischenmaterial zu zerdrücken und ihr gleichzeitig das Lösungsmittel einzuverleiben. Tatsächlich gelingt es auf diese Weise, jede beliebige Konzentration zu erzielen.

Ganz anders muss man verfahren, wenn Stoffe der zweiten Gruppe extrahiert werden sollen. Hier handelt es sich darum, das Zellensystem der Pflanze als solches zu erhalten, weil es nur so gelingt, derartige Substanzen mit geringsten Flüssigkeitsmengen zu erschöpfen. Die Kapillarröhren nämlich, welche diese Substanzen durchziehen, saugen die gebotene Flüssigkeit begierig auf und führen sie dorthin, wo die Extraktivstoffe abgelagert sind und weichen so

das Ganze auf. Bei der später folgenden Abpressung geben dann die Holzteile die aufgesogene Flüssigkeit wieder her und schwemmen das Extrakt heraus. Man kommt meist mit einem gleichen Gewichtsteil Flüssigkeit aus, oft auch mit viel weniger, um eine Substanz so weit zu erweichen, dass sie sich zwischen den Fingern zerdrücken lässt.

Es gelingt dies aber nur, wenn man diese Substanzen in geschnittener Form verarbeitet. Man darf sie daher nicht pulvern. Die Erhaltung des Zellengewebes hat aber noch einen anderen wesentlichen Vorteil. Die Zelle wirkt als Filter, solange sie intakt ist. Gelingt es daher bei der Abpressung, die Zelle intakt zu erhalten, so erhält man sogleich kristallklare, schleimfreie Extrakte. In einer gewöhnlichen Presse lässt sich dies freilich nicht erreichen. Denn aus demselben Grunde, aus welchem hier der Pressbeutel nicht selten platzt, wird auch die Zelle zum Platzen gebracht, nur eben viel leichter, weil sie so wenig widerstandsfähig ist. Einer solchen Presse fehlt eben das feste Widerlager, durch welches das Auseinandertreiben des Pressgutes verhindert wird. Auch durch einen vorgelegten Siebmantel kann dies nur unvollkommen verhindert werden. Die Zellen platzen daher und ergiessen ihren Inhalt, Schleim usw. in das Extrakt. In dem Druckapparat aber wird der Pressdruck vollständig auf die feste Wand übertragen und es kann daher hier weder der Pressbeutel noch die Zelle platzen. Der Pressbeutel aber dient hier besonders dem Zwecke, die Abflusswege zwischen Wand und Beutel frei zu halten. Ausserdem ermöglicht er ein bequemes Herausheben des Pressgutes aus dem Apparat. Es ist klar, dass man durch Wiederholung dieses Verfahrens des Aufweichens und Abpressens die Substanz mit geringen Flüssigkeitsmengen erschöpfen kann.

Die aufgeweichte Substanz vor dem Abpressen noch einem besonderen Druck in geschlossenem Raume zu unterwerfen, kann nur den Zweck haben, die durch Druck ausgepresste Flüssigkeit gleichmässig durch die Substanz zu verteilen. Eine völlig aufgeweichte Substanz wird durch Druckwasser ebensowenig berührt wie ein vollgesogener Schwamm. Ist die Substanz aber nicht aufgeweicht, so würde der Druck direkt zweckwidrig sein. Denn nun würden die Zellen komprimiert, wie etwa ein Gummiball durch Druckwasser eingedrückt wird, und nun würde der Flüssigkeit der Eintritt in die Zellen verwehrt oder doch erschwert sein. Die Folge würde sein ein schwächerer Auszug als ohne Druck.

Ein experimenteller Beweis, dass das Aufweichen und Abpressen der Substanz genügt, um die höchst mögliche Konzentration der Auszüge zu gewinnen, wurde folgendermassen erhalten:

Der Extraktgehalt einer Substanz wurde zunächst zu 28 pCt.

ermittelt. 100 *g* dieser Substanz wurden dann mit 172 *g* Wasser aufgeweicht, so dass die 28 *g* Extrakt mit dem zugefügten Wasser im günstigsten Falle einen Auszug mit 14 pCt. Extraktgehalt geben konnten. Die Substanz wurde dann in einer gewöhnlichen Presse abgepresst. Der Auszug wurde filtriert und der Extraktgehalt zu 14 pCt. ermittelt.

Die positiven Ergebnisse des Druckverfahrens, wie sie hier mitgeteilt sind, und wie ich sie der Versammlung in verschiedenen Präparaten vorlegen kann, nämlich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| in einem | Aloeauszug mit . . | 40 | pCt. | Extrakt |
| „ „ | Opiumauszug mit . | 30 | „ | „ |
| „ „ | Süssholzauszug mit. | 40 | „ | „ |
| „ „ | Enzianauszug mit . | 30 | „ | „ |
| „ einer | Gummilösung von . | 50 | „ | Gummi |

beweisen wohl zur Genüge, dass die Ansicht des Herrn Dr. Herzog: „Die Extraktionsmethode unter Druck schafft nie Vorteile", nicht aufrecht zu erhalten ist.

* * *

## Diskussion.

Herr **M. Vogtherr:** Im Auftrage von Herrn Dr. Katz-Leipzig möchte ich einiger Beobachtungen Erwähnung tun, über die der Autor bereits vor vier Jahren in der Pharm. Centralhalle berichtete. Katz hat sich durch genaue Versuche davon überzeugt, dass die Extraktion der Drogenpulver eine vollkommenere ist, wenn letztere nur mit derjenigen Menge Alkohol durchfeuchtet werden, die genügt, um das Pulver zum „Zusammenballen" zu bringen; nach 24 Stunden wird dann perkoliert.

Es zeigte sich, dass Baldrianwurzel um etwa 10 pCt. höhere Ausbeuten gab. Während Nr. 1, mit der doppelten Menge Alkohol übergossen, einige Tage lang mazeriert und darauf perkoliert wurde, ist Nr. 2 nur mit soviel Alkohol durchfeuchtet, um das Pulver zum Zusammenballen zu bringen und nach 24stündigem Stehen perkoliert.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nr. 1. | Spezifisches Gewicht . . . . | (im Mittel) | 0,843 |
| „ 2. | „ „ . . . . | „ „ | 0,845 |
| Nr. 1. | Extrakt . . . . . . . . . . | „ „ | 2,14 |
| „ 2. | „ . . . . . . . . . . | „ „ | 2,31 |
| Nr. 1. | Baldriansäure . . . . . . . | „ „ | 0,21 |
| „ 2. | „ . . . . . . . | „ „ | 0,31 |

In einer weiteren Tabelle wird dargetan, dass — wie erklärlich — Differenzen bestehen, wenn 60 oder 90 pCt. Alkohol für die Extraktion Verwendung finden. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden (Pharm. Centralhalle 1901, 19 und 20).

Herr **Holz:** Es ist verschiedentlich von dem Absetzen der Tinkturen gesprochen worden. Ich möchte doch darauf hinweisen, dass das Deutsche Arzneibuch nur vorschreibt: „Die Tinkturen sind klar abzugeben." Es können die Tinkturen also sowohl im Keller, als auch in der Offizin abgesetzt haben, ohne dass dieses z. B. ein Revisor monieren kann, sie müssen aber klar abgegeben werden.

Herr **Herzberg:** Auf die Anfrage des Herrn Holz, ob der Apothekenrevisor verlangen könne, dass in der Apotheke (Offizin) die Tinkturen keinen Bodensatz haben dürften, habe ich zu bemerken, dass diese Forderung eigentlich selbstverständlich ist. Nach dem Arzneibuch müssen die Tinkturen klar abgegeben werden, und müssen daher im Verkaufsraume in einem Zustande vorhanden sein, der die Erfüllung dieser Forderung stets gewährleistet. Das kann aber nur sein, wenn sie klar, d. h. ohne Bodensatz in der Apotheke aufbewahrt werden.

Herr **Freund:** Ich stehe auf dem Standpunkte, dass die Tinkturen in der Offizin im allgemeinen gebrauchsfertig, also ohne Bodensatz vorhanden sein müssen, und das ist auch bei richtiger Behandlung derselben in der Regel möglich. Mit einer Tinktur habe ich insofern eine Ausnahme gemacht — und darin gehe ich sogar noch weiter als Herr Holz —, als ich diese vor der Dispensation umschütteln liess, das war die Tinct. Opii spl. Diese Tinktur setzt bekanntlich stets etwas ab, wird durch die Filtration spezifisch leichter und erleidet nach dieser an Wirksamkeit Einbusse. Um das Absetzen bei dieser Tinktur auf ein Minimum zu beschränken, setzte ich dieselbe bei derjenigen Temperatur an, bei welcher ich sie in fertigem Zustande in der Apotheke stehen hatte und bewahrte auch den Vorrat in einem Raume von derselben Temperatur auf. Eine derartige Tinktur ist auch nach einem Jahre noch von vorschriftsmässiger Beschaffenheit, der Bodensatz ist äusserst gering, so dass auch, wenn derselbe abfiltriert wird, das spezifische Gewicht sich zwar in den statthaften Grenzen bewegt, dagegen, wenn dieselbe nicht filtriert wird, sie bei 15° genau das spezifische Gewicht von 0,976 hat.

Herr **Schade:** Gegenüber den Ausführungen des Herrn Holz, welcher die Ansicht vertritt, dass Tinkturen mit Bodensatz auch in der Offizin nicht zu beanstanden seien, da das Arzneibuch nur fordere, dass die Tinkturen klar abzugeben sind, bin ich der Ansicht, dass alle in der Offizin befindlichen Arzneistoffe durchaus abgabefertig zu halten, Tinkturen mit Bodensatz also unzulässig sind.

# Diskussion
zum Vortrag des Herrn Dr. Herzog über
## „Die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten".
(S. Berichte, Heft 4, 1905.)

---

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Dr. Katz, Dr. Beysen, Scheinert, Dr. Lenz, Wobbe, Dr. Busse, Bermann, Lefeldt, Arends, Leuchter, Schade, Dr. Schmidt und Linke.

Herr **Katz:** Ich kann im allgemeinen das vom Herrn Vortragenden über die Perkolation Gesagte nur bestätigen. Widersprechen muss ich jedoch seiner Behauptung, Arnika- und Rheumtinkturen eigneten sich nicht für die Perkolation. Ich habe erst letzthin dreissig verschiedene Proben Rhabarbertinktur durch Perkolation ohne grosse Schwierigkeit dargestellt (allerdings nicht etwa Tinctura Rhei aquosa, sondern homöopathische Rhabarbertinkturen mit verschieden prozentigem Alkohol). Ebenso habe ich früher Arnikablütentinktur stets durch Perkolation bereitet und dabei eine viel gehaltreichere Tinktur erhalten, als durch Mazeration. Man muss hierbei allerdings die Flores Arnicae mit einem gewissen Anteil Spiritus im Mörser zu einem Brei anstossen und dann erst in den Perkolator bringen. Für die Ausführung der Perkolation mache ich noch besonders darauf aufmerksam, dass zum Anfeuchten des Drogenpulvers so wenig Menstruum als möglich genommen werden muss, da die Tinkturen weniger gehaltreich werden, wenn man mehr Menstruum zum Anfeuchten nimmt. Ich verweise hierbei auf meine vergleichende Arbeit über Baldriantinktur in der Pharmaceutischen Centralhalle 1901. Tinkturen aus Harzen bereitet man am besten, indem man die Harze unter Zusatz von Sand oder Kieselpulver zerreibt und dann in den Perkolator bringt. Vom Perkolieren der gepulverten, mit Alkohol ohne anderen Zusatz angeriebenen Harze rate ich nach meinen sehr üblen, bei Asafoetida-, Galbanum-, Myrrha- und Aloetinkturen gemachten Erfahrungen ganz entschieden ab. Man bekommt hierbei häufig so dicke sirupartige Liquida, dass an eine Perkolation nicht mehr zu denken ist.

Über einen anderen vom Herrn Vortragenden nicht berührten Punkt möchte ich mir noch eine Bemerkung und zugleich eine Anfrage erlauben. Bruns gibt an, dass beim Herstellen des Überdrucks in seinem Apparat alle trübenden Bestandteile schnell zu Boden sinken. Von diesem Gedanken ausgehend versuchte ich, ob man vielleicht schlecht absetzende Niederschläge auf diese Weise schneller zum Klären bringen kann. Ich liess daher auf genau gleiche Weise hergestellte Niederschläge von Kieselfluorkalium (bei der Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure) einmal be- gewöhnlichem Atmosphärendruck und ein andermal in einem Autoklaven,

in dem mit Hilfe einer Radfahrerpumpe ein Überdruck von etwa drei Atmosphären hergestellt war, einige Stunden stehen. Nach dieser Zeit war der ohne Überdruck abgesetzte Niederschlag fester zusammengeballt als der im Autoklaven. Ob vielleicht nachträglich erst wieder eine Auflockerung des Niederschlages beim Aufheben des Überdrucks eingetreten war, konnte ich nicht entscheiden, da der Autoklav undurchsichtig war.

Über den Grad und die Schnelligkeit der Erschöpfung der Drogen bei der Perkolation habe ich bei allen meinen Arbeiten über Tinkturenbereitung Angaben gemacht, indem ich dort den sogenannten Ausnutzungswert eingeführt habe, der durch Vergleichung des Alkaloidgehaltes der Droge und der fertigen Tinktur berechnet wird. Hierbei konnte ich z. B. feststellen, dass das Colchicin der Colchicumsamen durch die fünffache Menge Alkohol (auf Droge berechnet) völlig ausgezogen wird.

Herr **Beysen:** Bei der Herstellung eines Extr. Chinae fluid. ist die vollständige Erschöpfung der Drogen äusserst langwierig und erfordert grosse Flüssigkeitsmengen; das längst farblose Perkolat gibt mit den Alkaloidreagenzien noch starke Fällungen. Es wäre daher angebracht bei schwer zu erschöpfenden Drogen, speziell alkaloidhaltigen, dem Perkolieren eine Grenze zu setzen, bis etwa eine bestimmte Menge Perkolat nicht mehr als soundsoviel Trockenrückstand zeigt.

Der Ansicht des Herrn Vortragenden, dass bei Herstellung der Tinkturen durch Mazeration die Abpressung des Rückstandes eine gehaltreichere Tinktur als die abgegossene ergibt, vermag ich nicht beizupflichten. Das Lösliche der Drogen ist eben ins Menstruum übergegangen und ist darin gleichmässig verteilt.

Herr **Scheinert:** Durch die Aufnahme von vier Fluidextrakten in das Deutsche Arzneibuch dritte Ausgabe 1890 und vierte Ausgabe 1900 ist das Verdrängungsverfahren — Perkolation — in die Laboratorien der deutschen Apotheken gesetzlich eingeführt und dadurch bekannter geworden.

Die damalige Steuerfreiheit für Spiritusverbrauch und die dadurch bedingte lästige Kontrolle in den Apotheken, sowie die kleinen Schwierigkeiten, welche sich dem Anfänger bei dem Perkolieren entgegenstellen, haben in den ersten Jahren das Verdrängungsverfahren nicht die Bedeutung finden lassen, welche ihm gebührt. Viele Apotheker zogen es vor, die spiritushaltigen Präparate zu kaufen, so dass die Steuerfreiheit für Spiritus zum Verbrauch in den Apotheken die Laboratorien wesentlich veröden liess, andere, die versuchsweise oder wegen Ausbildung eines Lehrlings mitunter ein Fluidextrakt bereiteten, waren leicht zurückgeschreckt, wenn das Verfahren nicht so ohne weiteres glückte. Der grössere Verbrauch an Spiritus wurde als ein pekuniäres Opfer empfunden.

Die Entziehung der Steuerfreiheit für Spiritus hat dagegen die Laboratorien wieder belebt, die hemmende Kontrolle, im steuertechnischen Sinne jede verbrauchte Menge Spiritus zu belegen, hat aufgehört, und mit der beginnenden Arbeit musste die Anerkennung des Verdrängungsverfahrens Platz greifen. Jeder Fachmann, der zunächst die Fluidextrakte dargestellt hatte und gern seinen Präparaten gegenüber den gekauften, die er nur sehr bedingungsweise auf ihre Güte zu prüfen vermochte, den

Vorzug gab, musste die Anregung finden, auch bei den anderen Extrakten die Perkolation anzuwenden, wenigstens mit mehr oder weniger Erfolg zu versuchen, und er wurde vielfach belohnt durch eine reiche Ausbeute von bester Beschaffenheit. Es war dann nur ein Schritt weiter, die Auszüge für die Sirupe auf dem Verdrängungswege zu bereiten und dadurch Präparate von hervorragender Güte zu gewinnen, die den offizinellen Präparaten überlegen sind.

So ergab es sich von selbst, Versuche anzustellen, um den alten Bann des Mazerations- oder Digestionsverfahrens mit nachfolgender Pressung bei der Bereitung der Tinkturen zu brechen, und auch bei diesen wichtigen Präparaten die Perkolation in Anwendung zu bringen. Der Erfolg war im allgemeinen ein besonders günstiger, so dass die Einführung des Verfahrens für die Tinkturen als ein Fortschritt in der deutschen Pharmazie zu begrüssen sein würde. Freilich verlangt das Verfahren Umsicht und muss die Methode für den einzelnen Fall zurechtgelegt werden.

Die Klagen über ungleichmässige Tinkturen sind schon alt und die letzten Ausgaben des Deutschen Arzneibuchs sind bereits bemüht gewesen, eine grössere Gleichmässigkeit dadurch zu erzielen, dass sie für die Zerkleinerung der Drogen Siebe von bestimmter Maschenweite, und für das Ansetzen der Tinkturen diese einzelnen bestimmten Zerkleinerungsgrade der auszuziehenden Substanzen vorschrieben.

In der Mehrzahl der Fälle wird man bei dem Verdrängungsverfahren gleichmässigere und gehaltreichere Tinkturen erhalten als nach der derzeitig geltenden Bereitungsweise, man wird vor allem Tinkturen gewinnen können von einem bestimmten Gehalt oder Wirkungswert, dessen die bisherigen Tinkturen ermangeln, wenn auch den alten Apothekern, unseren Vorgängern, die wir nicht bekriteln, auf deren Schultern wir aber rüstig weiterbauen wollen, zweifellos die Idee vorgeschwebt, Präparate von bestimmter Wirksamkeit zu schaffen.

Da sind es wiederum die Fluidextrakte, die uns den Weg weisen.

Obgleich sie, man möchte versucht sein zu sagen in den meisten Fällen nicht das halten, was sie versprechen, das heisst sie enthalten nicht die wirksamen Bestandteile eines Teils des Stoffes in einem Teile, so ist doch der Gedanke, dass ein Teil der Droge einer bestimmten Menge des pharmazeutischen Präparats entsprechen soll, in eine präzisere Form gekleidet als das früher je geschah. Man wird daher zwar meistens die Fluidextrakte in der konzentrierten Form 1=1 wieder beseitigen müssen, und mindestens zu der Konzentration der alten Elixiere etwa 1=2 oder 1=3 zurückkehren müssen, und oft wird die einzig wertvolle Lösung die Tinktur 1=5, oder 1=10 sein, die die wirksamen Stoffe in der möglichst unveränderten Form enthält, was von den Fluidextrakten zwar erhofft wird, aber nur mit Einschränkung behauptet werden kann.

Zuletzt darf nicht unerwähnt bleiben, dass der Verdunstungsverlust des Spiritus bei der Perkolation auf ein Minimum eingeschränkt wird, was für die dauernde Beschaffenheit der Präparate von grosser Bedeutung ist.

Der Mehrverbrauch an Spiritus gegenüber dem alten Verfahren ist eine pekuniäre Frage, die bei der gleichzeitig grösseren Ausbeute nicht

so schwer ins Gewicht fällt und die der praktische Apotheker nach Möglichkeit zu lösen haben wird, ohne das Verdrängungsverfahren deshalb anzufeinden.

Zusammenfassen möchte ich meine Ausführungen dahin:

1. Das Verdrängungsverfahren ist für die pharmazeutischen Präparate, die ein Ausziehen der Drogen mit Flüssigkeiten bedingen, möglichst anzuwenden und auszubilden, da es konzentrierte und klare Flüssigkeiten von einer Haltbarkeit ergibt, die bei dem kombinierten Mazerations- oder Digestionspressverfahren nur mühsam erhalten werden können.

2. Die perkolierten Präparate können so dargestellt werden, dass ein Teil Droge einer bestimmten Menge des Präparats entspricht.

3. Die praktisch erreichbare oder zulässige Konzentration muss für die einzelnen Drogen festgestellt werden, desgleichen die Art der Zerkleinerung derselben und die Zusammensetzung der zum Perkolieren anzuwendenden Flüssigkeiten.

Herr **Lenz** berichtet, dass seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Perkolationsextraktion schon vor mehreren Jahren dazu geführt haben, einen Perkolator zu konstruieren, der klar filtrierte Auszüge bei beliebigen Temperaturen gewinnen lässt. Das Abpressen geschieht durch komprimierte Luft sehr vollständig, die dann noch in der Spezies zurückbleibende Menge der leichter flüssigen Extraktionsflüssigkeiten kann aus dem Apparate direkt abdestilliert werden. Die ganze Extraktion geschieht im geschlossenen Raum. Ein Exemplar dieses Dampf-Druck-Perkolators soll demnächst vorgeführt werden (s. dieses Heft der Berichte).

Herr **Katz**: Herrn Dr. Busse möchte ich erwidern, das Alkohol, Äther, Chloroform und alle derartigen organischen Lösungsmittel wohl eine schnellere oberflächliche Anfeuchtung pulverförmiger Drogen bewirken als Wasser (bedingt teilweise durch die geringe Oberflächenspannung, teilweise durch grösseres Lösungsvermögen für Luft), dass das Wasser jedoch, obwohl langsamer, so doch eine viel vollständigere Durchtränkung bewirkt, worauf ich schon bei meinem auf der Naturforscherversammlung in Karlsbad gehaltenen Vortrage über „Koffeinbestimmung“ hingewiesen habe. Es ist dies einesteils auf die Quellungserscheinungen beim Wasser, andererseits auf Schrumpfungen zurückzuführen, die durch die organischen Lösungsmittel bewirkt werden. Es ist ja, so z. B. in der zoologischen Mikrotechnik bekannt, dass man Farbstoffe aus Geweben mit verdünntem Alkohol viel vollständiger auswaschen kann als mit starkem oder gar absolutem Alkohol.

Herr **Wobbe**: Während meiner fast sechsjährigen Tätigkeit in der Schweiz habe ich Gelegenheit gehabt, mich mit der Perkolation sehr gründlich zu beschäftigen, nachdem ich schon vorher sowohl Tinkturen wie Fluidextrakte nach der englischen wie nach der amerikanischen Pharmakopöe dargestellt hatte. Hierbei habe ich die Erfahrung gemacht, dass das Perkolationsverfahren eine Individualisierung je nach der Droge nötig macht, sowohl in bezug auf das Erschöpfungsmenstruum, wie auf das Durchfeuchtungsmenstruum. Die Droge darf beim Durchfeuchten nur soweit mit dem Menstruum durchtränkt werden, dass sie auf Druck zusammen-

ballt, niemals darf sie zu einem Teige oder gar zu einem Brei angerieben werden.

Es mag erwähnt werden, dass die von Herrn Dr. Herzog erwähnte Reperkolation bereits von der englischen Pharmakopöe geübt wird, so bei Extractum fluidum Belladonnae radicis. Übrigens lassen die Amerikaner bei schleimreichen Drogen konische Perkolatoren an Stelle der sonst üblichen zylindrischen verwenden.

Um festzustellen, wann eine Droge erschöpft ist, sind bei alkaloid- und glykosidhaltigen Drogen entsprechende Reaktionen anzustellen; bei anderen Drogen ist der Geschmack des letzten Perkolats massgebend, niemals aber die Farbe. So liefern chlorophyllhaltige Drogen, z. B. Folia Digitalis, noch stark gefärbte Auszüge, die aber keine wirksame Substanz mehr enthalten.

Chinarinde lässt sich mit Wasser meiner Ansicht nach überhaupt nicht erschöpfen. Dieser Tatsache trägt die schweizerische Pharmakopöe Rechnung insofern, als sie von ihrem aus mindestens 5 pCt. alkaloidhaltiger Chinarinde hergestellten Fluidextrakt nur einen Gehalt von 3,6 pCt. Alkaloid verlangt. Ich habe eine Vorschrift ausgearbeitet und veröffentlicht, nach der es gelingt, fast den theoretischen Gehalt an Alkaloiden in das Extrakt zu bekommen. Als Durchfeuchtungsmenstruum dient dabei eine Mischung aus Salzsäure, Glyzerin, Wasser und Weingeist, zum Erschöpfen benutzte ich anfangs 70 prozentigen, später 35—40 prozentigen Alkohol. Das gute Resultat beruht darauf, dass die Salze der Chinabasen in Weingeist verschiedener Stärke leichter löslich sind als in Wasser.

Herr **Bermann:** Im Gegensatz zu den Herren Vorrednern möchte ich, obwohl auch ich meine, dass die Perkolation den anderen Extraktionsmethoden überlegen ist, eine Lanze für die Mazeration zur Herstellung von Tinkturen einlegen. Es ist nämlich nicht ausser acht zu lassen, dass zur Perkolation die Substanzen erst zu einem groben Pulver zerkleinert werden müssen, dass die Perkolation jeder Substanz gewissermassen individuell angefasst und sehr sorgfältig überwacht werden muss. Meines Erachtens lässt sich das Mazerationsverfahren verbessern, der Nachteil desselben liegt im wesentlichen darin, dass die zu extrahierende Substanz für gewöhnlich am Boden liegt, nur die die Droge umgebene Flüssigkeitsmenge sättigt sich mit löslichen Stoffen, während die darüber stehende Flüssigkeit sich an der Extrahierung nicht beteiligen kann. Selbst häufiges Umschütteln vermag diesen Übelstand gerade nur zu verbessern, nicht zu beseitigen. Aber abhelfen lässt sich dem Übelstand dadurch, dass die zu extrahierende Substanz oben in die Flüssigkeit gehängt wird, ein Verfahren übrigens, das zur Herstellung von Jodtinktur bereits allgemein bekannt ist. Befindet sich die zu extrahierende Substanz an der Oberfläche, so sinkt die Flüssigkeit, sobald sie durch Aufnahme löslicher Stoffe schwerer geworden ist, zu Boden und wird fortwährend ersetzt durch weniger gesättigte Flüssigkeit. Theoretisch müsste dieser Vorgang sich vollziehen bis zur völligen Erschöpfung der Droge oder bis zur höchstmöglichen Beladung der extrahierenden Flüssigkeit mit löslicher Substanz, der Effekt müsste also dem der Perkolation sich sehr nähern — bis auf die Extrakt-

menge, welche die im Pressrückstand zurückbleibende Flüssigkeit gelöst enthält. Ob diese theoretische Erwägung in der Praxis sich bestätigt, darüber behalte ich mir weitere Mitteilungen hier vor.

Herr **Lefeldt:** Dass Vegetabilien durch Perkolation vollständiger extrahiert werden, als dies durch Mazeration geschieht, ist eine bekannte und erwiesene Tatsache. Es wäre auch entschieden wünschenswert, dass von dem Deutschen Arzneibuch die Perkolationsmethode für sämtliche Extrakte vorgeschrieben wird, während ich von einer Einführung dieser Methode auch für alle Tinkturen abrate. Die meisten durch Perkolation hergestellten Tinkturen setzen so stark und andauernd ab, dass die Perkolationsmethode, bei denselben ganz allgemein angewendet, für den Apotheker manche Unannehmlichkeiten im Gefolge hat. Eine Tinktur, welche perkoliert ganz besonders die oben erwähnten Übelstände zeigt, ist z. B. Tinct. chin. comp. Dieselbe hatte frisch bereitet natürlich ein höheres spezifisches Gewicht und ergab einen grösseren Trockenrückstand als die aus denselben Drogen durch Mazeration hergestellte Tinktur. Jedoch schon nach Verlauf von etwa sechs Wochen, während welcher Zeit die beiden Tinkturen in demselben Raum aufbewahrt würden, waren ihr spezifisches Gewicht und Trockenrückstand fast gleich.

Herr **Arends** macht darauf aufmerksam, dass in der Industrie eine Modifikation des Mazerationsverfahrens, wie sie von Herrn Bermann angegeben wurde, schon gebräuchlich ist. Man benutzt eiserne Trommeln, deren oberer Teil einen Siebboden trägt. Auf diesen wird die zu extrahierende Droge ausgebreitet und mit einem zweiten Siebboden oder irgendwie anders beschwert, damit sie nicht allzusehr aufquillt. Dann füllt man den Apparat mit soviel Extraktionsflüssigkeit, dass dieselbe einige Zentimeter über der Drogenschicht steht. Die mit Extraktivstoff beschwerten Teile der Flüssigkeit sinken von selbst zu Boden und machen immer neuen Partien noch nicht gesättigter Flüssigkeit Platz, die dann die Droge sehr bald erschöpfen. Durch eine Rührvorrichtung kann man die Flüssigkeit auch in Bewegung bringen, wenn das notwendig erscheint.

In bezug auf die Extraktion von Drogen unter Druck meint Herr Arends, dass das Gegenteil des Druckes, das Saugen, mehr angebracht sei. Wo Wasserleitung mit einigem Druck zur Verfügung steht, empfiehlt es sich, die Extraktionsgefässe an eine Wasserstrahlluftpumpe anzuschliessen, um die letzten Reste des Lösungsmittels aus der extrahierten Droge abzusaugen. Es kann hierdurch in manchen Fällen das Pressen ganz umgangen werden.

Herr **Leuchter** erinnert an frühere Versuche, welche in Durchfeuchtung und Perkolation der pulverförmigen Drogen mit Wasser bestanden und anschliessend hieran mit Alkohol. Die Extraktausbeuten waren bessere, als unter Benutzung von entsprechend verdünntem Alkohol.

Herr **Schade** führt aus, dass, unbeschadet der Vorschriften des Arzneibuchs, bei denjenigen Tinkturen, wo es sich um einfache Lösungen handelt, wie z. B. bei der Auflösung des Harzes aus der Myrrhe und dem Asant, des Benzoeharzes, des Catechuextrakts, der spirituslöslichen Anteile

des Aloepflanzensafts, in wenigen Stunden einwandfreie Tinkturen erzielt werden, wenn die grob gepulverten Drogen in einen Filtrierkorb gegeben und dieser in das Lösungsmittel von Weingeist oder verdünntem Weingeist hineingehängt wird. Es findet eine vollständige Erschöpfung der Droge in sehr kurzer Zeit statt, in dem Korbe bleiben die unlöslichen Anteile zurück. Bei Jodtinktur verfahren die Apotheker längst in dieser Weise. Mucilago Gummi Arabici wird nach diesem Verfahren, gutes Gummi vorausgesetzt, in sechs bis acht Stunden tadellos fertiggestelllt.

Herr **Schmidt** sieht sich verpflichtet, an die strikte Beachtung der Vorschriften des Deutschen Arzneibuchs zu erinnern, da sie einmal bestehen und für den Apotheker bindend sind.

Herr **Linke**: Auch ich bin ein Freund der durch Perkolation hergestellten Fluidextrakte geworden. Im Krankenhaus im Friedrichshain waren z. B. seit längerer Zeit statt des Dococt. Condurango und des Inf. Secal. cornut. vielfach die entsprechenden Fluidextrakte in entsprechender Verdünnung verordnet. Was die Frage der Stärke des Alkohols bei der Herstellung von Tinkturen angeht, so ist darunter im letzten Vierteljahr in der „Österreichischen Zeitschrift für Pharmacie", dem Organ des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins, eine sehr eingehende, auf reicher experimenteller Grundlage basierende Arbeit erschienen, die ich Interessenten zur Einsichtnahme warm empfehlen möchte. Im übrigen bin auch ich der Ansicht, dass fast jedes Extraktionsobjekt in bezug auf das für ihn geeignetste Ausziehungsmittel besonders studiert sein will.

Was die Frage der Einschlagung eines anderen Verfahrens als des vom Deutschen Arzneibuch angegebenen bei der Herstellung offizineller Tinkturen angeht, so sind die Apotheker nach der klaren Bestimmung ihrer Betriebsordnung verpflichtet, die offizinellen Präparate genau und nur nach den Angaben des Arzneibuchs herzustellen, d. h. sie haben nicht das Recht, in anderer, wennn auch vielleicht praktischerer Art zu arbeiten. Andererseits muss aber auch verlangt werden, dass das Arzneibuch den Fortschritten auf technischem und analytischem Gebiet mehr als bisher Rechnung trage, dass es in seinen Vorschriften wirklich die zurzeit besten Methoden zur Darstellung der in ihm enthaltenen Mittel biete. Um solche Methoden herauszufinden und für die Praxis auszuarbeiten, dazu gehört sehr viel Zeit, und dass die in den Pharmakopöekommissionen arbeitenden Herren, wie es zurzeit wohl meist der Fall ist, diese Zeit und die damit verbundene Mühe ohne materielle Entschädigung opfern, ist nicht zu verlangen. So manche Mängel, die wir in unserem jetzigen Arzneibuch beklagen, wären sicher vor seiner Herausgabe abgestellt worden, wenn eine gründliche praktisch-wissenschaftliche Durchprüfung seiner Vorschriften von dafür angestellten Fachmännern stattgefunden hätte.

## J. Herzog-Berlin: Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten.

### Schlusswort.

Meine Herren! Indem ich zunächst meiner Freude darüber Ausdruck gebe, dass der Gegenstand meines Vortrags ein solches Interesse gefunden hat, erlaube ich mir nunmehr, auf die einzelnen Fragen resp. Einwände zu antworten:

Zunächst widersprach Herr Dr. Katz, Leipzig, der von mir ausgesprochenen Behauptung, dass Arnikablüten und Rhabarber sich für die Perkolation nicht eignen. Ich erwidere darauf, dass meine diesbezügliche Meinung nicht vereinzelt dasteht. E. Dieterich, Helfenberg, doch ein anerkannter Praktiker auf diesem Gebiete, sagt in der „Realenzyklopädie für die gesamte Pharmacie“[1]): „Beispielsweise sind Akonitwurzel, Chinarinden, Mutterkorn höchst geeignet, Arnikablätter, Orangeschalen, narkotische Kräuter, namentlich Digitalis sehr ungeeignet für die Perkolation.“ — Ferner brachte Herr Dr. Hoffmann, ein deutscher Apotheker, der lange Jahre in New York die Redaktion der „Pharmazeut. Rundschau“ geleitet und somit Gelegenheit gehabt hat, die Perkolation an Ort und Stelle zu studieren, einen längeren Aufsatz über diesen Gegenstand in der „Pharmazeut. Centralhalle“[2]). Herr Dr. Hoffmann sagt hier: „Arnikablüten, Pomeranzenschalen, Rhabarber, Colombo, viele Blätter und ähnliche schleimhaltige und aufquellende Substanzen eignen sich nicht für die Perkolation.“ — Trotzdem glaube ich nicht, dass zwischen Herrn Dr. Katz und mir ein unüberbrückbarer Gegensatz in dieser Frage besteht. Herr Dr. Katz spricht einerseits von einer spirituosen, homöopathischen Rhabarbertinktur, während wir an die offizinelle, d. h. wässerige oder weinige denken. Andererseits gibt Herr Dr. Katz für die Perkolation der Arnikablüten ein neues Verfahren an, indem er empfiehlt, die Droge vor der Perkolation mit Alkohol zu zerstampfen. Wenn dieses Verfahren sich bewährt, woran ich zu zweifeln keinen Anlass habe, so bedeutet die Angabe des Herrn Dr. Katz einen Hinweis für diejenigen, die auch Arnikatinktur durch Perkolation gewinnen wollen. — Herr Dr. Katz weist

1) I. Auflage, Bd. IV, S. 157.
2) Pharmazeut. Centralhalle 1884, S. 299.

ferner darauf hin, dass die Auszüge am konzentriertesten werden, wenn die Droge vor der Perkolation nur befeuchtet und nicht vollständig aufgeweicht wird. Ich kann diese seltsame Tatsache nur bestätigen. Die Amerikaner haben schon diese Erscheinung gewürdigt und für die einzelnen Drogen die geeignetste Menge der Anfeuchtungsflüssigkeit genau ermittelt. Auch unsere Pharmakopoe trägt diesem Umstand Rechnung, indem sie zur Bereitung der offizinellen Fluidextrakte die Befeuchtung der Droge mit dem dritten Teil ihres Gewichtes an Flüssigkeit vorschreibt. Die Vorschrift zur Bereitung von Extr. hydrast. canad. fluid. lautet z. B, dass 1000 *g* Rhizom. hydrast. mit 350 *g* verdünntem Spiritus benetzt werden sollen. Ich war auch der Meinung, dass der Auszug nur gewinnen kann, wenn die Droge vor der Perkolation vollständig aufgeweicht wird, und statt 350 *g* nahm ich 600 *g*. Die Folge war, dass ich ein schwächeres Extrakt erhielt, und dieses noch in geringerer Menge! — Schliesslich fragte auch Herr Dr. Katz an, wie ich mich zu der Behauptung des Herrn Dr. Bruns verhalte, dass die trübenden Bestandteile durch den Überdruck schnell zu Boden sinken. Ich kann nur sagen, dass die mit dem Druckapparat gewonnenen Auszüge tatsächlich sehr klar, fast blank sind. Ob aber dieser Umstand dem Druck oder der sehr guten Filtriervorrichtung des Apparates zuzuschreiben ist, das vermag ich nicht zu entscheiden. — Ich wende mich nun zu Herrn Dr. Beysen: Herr Dr. Beysen regt an, dass bei schwer zu erschöpfenden Drogen der Perkolation eine festbestimmte Grenze gesetzt wird. Ich bin eigentlich der Meinung, dass diese Bestimmung des Grenzpunktes dem Apotheker ruhig überlassen werden kann und soll. Er wird die Erschöpfung der Droge je nach dem Charakter derselben konstatieren, und zwar durch den Geruch- resp. Geschmacksinn, event. durch die Farbe, den Verdampfungsrückstand oder, wenn irgend möglich, durch die allgemeinen Alkaloidreaktionen. — Herr Dr. Beysen bezweifelte im übrigen die Richtigkeit meiner Behauptung, dass bei der gewöhnlichen Mazeration der stärkste Auszug in der Droge zurückbleibt, dass der Auszug um so dunkler abfliesst, je mehr man die Presse anzuziehen gezwungen ist. Ich gebe zu, dass diese Tatsache nicht vorkommen dürfte, dass sie aber nur vermieden wird, wenn eine sehr lange Einwirkung oder ein sehr häufiges Umschütteln stattfindet. Die Pharmakopoe schreibt für die Bereitung der Tinkturen vor: „Eine Woche stehen lassen bei wiederholtem Umschütteln.“ — Ja, was heisst das, „wiederholtes Umschütteln“? Geschieht dieses Schütteln täglich drei- bis viermal, so ist die Extraktion schon vor Ablauf einer Woche beendet, geschieht es aber höchstens einmal täglich — und das ist doch die

gewöhnliche Praxis des Apothekers —, so tritt nach meinen Erfahrungen der geschilderte Zustand der unvollständigen Extraktion ein. Die praktischen Apotheker treten auch im allgemeinen meiner Ansicht bei, indem sie die Tinkturen frühzeitig „ansetzen" und so lange als möglich, oft wochenlang stehen lassen. —

Herr Apotheker Scheinert berichtete in dankenswerter Weise über seine Erfahrungen betreffend die Perkolation. Er lobte zwar die Verdrängungsmethode an sich, hatte aber um so mehr an den Fluidextrakten auszusetzen. Soweit wie Herr Scheinert gehe ich nicht. Ich verweise in dieser Beziehung wieder auf folgende Bemerkung von Dieterich, Helfenberg in der „Realenzyklopädie": „Der Verbrauch an Fluidextrakten in Amerika ist in starker Zunahme. Die vorige Pharmakopoe führte 34 feste, 46 Fluidextrakte an, die jetzige 43 feste und 79 Fluidextrakte. Also eine Zunahme der letzteren um 53 pCt. Bei uns verschwinden die alten Extrakte immer mehr, und die jüngste Ausgabe der Pharmakopoe reduzierte ihre Anzahl von 56 auf 29, also fast auf die Hälfte." — Ich glaube, glänzender als durch diese statistische Aufzählung kann die aufsteigende Linie der Fluidextrakte und das Absterben der alten Extrakte gar nicht geschildert werden. Diese Aufstellung beweist besser als weite Lobeserhebungen den Wert, der in den Fluidextrakten als brauchbaren Präparaten steckt! — Freilich gebe ich zu, dass diese Fluida noch nicht auf der Höhe stehen, dass viele wirklich zu konzentriert sind und durch „Absetzen" ungleichmässig werden. Hier können vielleicht bessere Vorschriften, sorgfältig ausgeprobte menstrua Besserung schaffen. Und auch mir scheint hier ein dankenswertes Gebiet gegeben für die Weiterarbeit der praktischen Apotheker.

Herrn Apotheker Leuchter erwidere ich, dass sein Vorschlag, nicht fertigen Spirit. dilut. auf die Droge zu geben, sondern eventuell erst Spiritus und dann Wasser einwirken zu lassen, in einzelnen Fällen zu guten Resultaten führen könnte. Doch müssten hier erst exakte Versuche die Folgen erweisen.

Die Bemerkung des Herrn Apotheker Wobbe, dass die Reperkolation in die englische Pharmakopoe aufgenommen ist, hat mich sehr interessiert. Ich ersah daraus, dass mein frommer Wunsch schon in die Wirklichkeit umgesetzt ist. — Erweitern möchte ich übrigens die Bemerkung des Herrn Wobbe betreffend die nach unten konisch verjüngte Form des Perkolators. Diese Form ist von den Amerikanern herübergenommen aus der Praxis der Zuckerfabriken. Bei dieser Fabrikation findet auch ein Verdrängungsprozess statt, der hier das „Decken" genannt wird und darin besteht, dass die noch unreinen Zuckerkristalle in die bekannte

Zuckerhutform gegeben und der anhaftende braune Melassesaft durch heraufgegossenen Zuckersirup verdrängt wird.

Man hat nun die Bemerkung gemacht, dass bei der zylindrischen Form braune Streifen leicht an den Wandungen zurückbleiben, und dass diese Streifen am stärksten am unteren Teil des Zylinders haften. Dieser Missstand fällt bei der konisch nach unten verjüngten Form fort, hier geht die Verdrängung am schnellsten und glattesten vor sich. Und so war auch die Form für die pharmazeutischen Perkolatoren gegeben. — Es lässt sich übrigens vielleicht eine Erklärung für diese Verhältnisse geben: Die Verdrängung geschieht doch dann am vollständigsten, wenn die gesamte Flüssigkeit durch die gesamte feste Masse sickert. Stelle ich mir etwa eine nach oben konisch verjüngte Form vor, also einen Zuckerhut, der auf seiner breiten Basis ruht, so wird die Flüssigkeit, aus der engen Röhre heruntertropfend, durch die Mitte abfliessen, ohne die Massen am Rande zu berühren. Ähnlich, wenn auch besser, spielt sich der Vorgang bei der zylindrischen Form ab. Die konisch nach unten verjüngte Form aber bürgt am ehesten dafür, dass die gesamte Flüssigkeit durch die gesamte Drogenmasse hindurchfliesst. —

Herr Apotheker Lefeld berichtet, dass nach seiner Erfahrung die durch Perkolation gewonnenen Tinkturen, frisch bereitet, sehr konzentriert sind, dass sie aber so stark absetzen, dass nach einiger Zeit ihr Extraktgehalt nicht stärker ist als derjenige der offizinellen Präparate. Herr Lefeld zieht daraus den Schluss, dass demnach die Tinkturen besser gleich durch Mazeration gewonnen werden. Ich möchte dem entgegenhalten, dass nach meiner Erfahrung dieses Absetzen nicht so allgemein und reichlich erfolgt. Aber sollte es selbst der Fall sein, so würde ich es vielleicht für angebracht halten, Vorschriften auszuarbeiten, die eine Perkolation mit geringeren Mengen von Drogen vorsehen. Ich möchte mir nämlich erlauben, nochmals auf den wichtigen Punkt hinzuweisen, dass bei der Mazeration fast der zehnte Teil der Drogen ungenutzt verloren geht. Setze ich z. B. 10 *kg* Baldriantinktur an, wozu 2 *kg* Baldrianwurzel gehören, so behält die Droge nach dem Pressen etwa 40 pCt. Flüssigkeit zurück. Es gehen hier also 800 *g* **frische Baldriantinktur** verloren. — Bearbeite ich aber dieselbe Menge im Perkolator, so habe ich nicht 800 *g* Tinktur, sondern nur 800 *g* **verdünnten Spiritus** eingebüsst. Die durch Perkolation gewonnene Tinktur ist also fast um $^1/_{10}$ an Extraktstoffen reicher. Diesen Tatsachen gegenüber gibt es meiner Meinung nach nur zwei Möglichkeiten: Entweder man stellt die um $^1/_{10}$ stärkeren Tinkturen im Perkolator her und rettet somit die grossen, sonst verloren gehenden Extraktmengen, oder man nimmt, wenn diese Tinkturen sich wirklich nicht halten,

von vornherein 10 pCt. Drogen weniger in den Perkolator und rettet somit eine grosse Menge an Drogenmaterial. — Wenn man bedenkt, welche kolossalen Mengen von Drogen in unseren Grossohäusern verarbeitet werden, so wird man zugeben, dass 10 pCt. davon einen nicht unbedeutenden wirtschaftlichen Faktor vorstellen.

Um jedem Missverständnis vorzubeugen, möchte ich betonen, dass ich nicht etwa mit meinen Worten die Anregung geben will, nun einfach in der Praxis 10 pCt. an Drogen zu sparen. Das wäre ja gewiss ungesetzlich. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass hier vielleicht ein dankbares Gebiet für Versuche vorliegt, die event. später zu brauchbaren und annehmbaren Vorschriften führen können.

Zum Schluss komme ich zu den Ausführungen des Herrn Dr. Bruns und somit zu dem Apparat zurück, von dem ich ausgegangen bin. Ich kann nur sagen: Wenn Herr Dr. Bruns zugibt, dass meine im Druckapparat vorgenommenen Versuche richtig sind — und das hat er getan —, so muss er auch konzedieren, dass damit dem Druckverfahren in bezug auf die Extraktion von Vegetabilien das Urteil gesprochen ist.

Ich resümiere deshalb kurz: Der Druck wirkt günstig bei der Lösung fester Stoffe. Deshalb wird vielleicht ein Apparat, der mit sehr hohem Druck arbeitet, zur Herstellung von Succ. liquir. und ähnlichen Präparaten von gewissem Nutzen sein. Bei der Extraktion von Vegetabilien dagegen, die aus Aggregaten von Zellen bestehen, ist der Druck entweder nutzlos oder (in der Mehrzahl der Fälle) schädlich. Vor allem auf diesen Umstand hinzuweisen, war die Absicht, die meinem Vortrag zugrunde lag.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

**Legahn**, Dr. A.: Physiologische Chemie. — 2 Bändchen. Sammlung Göschen, 1905.

**Handelsberichte:** Gehe & Comp. in Dresden, 1902—1905.

**J. Block-Bonn:** Über eine Reise in Südfrankreich und Spanien, mit besonderer Berücksichtigung einiger Produkte Spaniens. Mit Ergänzungen versehener Separatabdruck aus der Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Geh. Rat Prof. Dr. Johann Justus Rein in Bonn.

---

# Bücherbesprechungen.

568. **Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung von Massanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse.** Von Dr. Carl Friedheim, o. ö. Professor der anorganischen, analytischen und technischen Chemie an der Universität Bern. Sechste, gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsbergs Leitfaden für die quantitative Analyse. — Verlag von Carl Habel, Berlin 1905.

Die sechste Auflage des Rammelsbergschen Leitfadens bzw. die zweite Auflage der Friedheimschen Umarbeitung weist gegen die vorige (fünfte) eine bedeutende Erweiterung des Umfanges um rund 130 Seiten auf, die hauptsächlich auf die Abteilungen „Quantitative Analyse“ und „Gewichtsanalyse in Beispielen“ entfällt. In der Anordnung ist aus nicht recht verständlichen Gründen insofern eine Änderung eingetreten, als die „Gasanalyse“ zwischen die beiden vorher genannten Abteilungen eingeschaltet ist. Die „Elektro-Analyse“ ist ohne innere Berechtigung als besonderer Teil markiert, trotzdem nur die Grundprinzipien derselben (auf 5 Seiten) erörtert werden. Dass in der Abteilung „Gewichtsanalyse in Beispielen“ davon abgesehen worden, dem Studierenden künstlich hergestellte Gemische mehrerer Stoffe oder einfacher Salze zum Analysieren zu empfehlen, lässt sich wohl kaum rechtfertigen und entspricht nicht der allgemeinen Laboratoriumspraxis.

Die Verzichtleistung auf „theoretische Betrachtungen und Erläuterungen“ ist zulässig und die angeführten Gründe sind als berechtigte anzuerkennen; auch renommierte Lehrbücher der analytischen Chemie sind ohne dieselben ausgekommen und erfüllen ihren Zweck: „der Einführung in das chemische Arbeiten und die Anleitung zur Ausführung von Analysen für die Praxis“ voll und ganz. Wenn die Kritik die Bezeichnung „Rezeptbuch“ als tadelnde gebraucht hat, so ist dieses Epitheton nicht zu rechtfertigen, denn ein gutes, praktisch verwertbares Lehrbuch der analytischen Chemie ist in gewissem Sinne immer ein Rezeptbuch.

Das Friedheimsche Buch ist eine glückliche Erbschaft des als vorzüglich bekannten und seinerzeit weit verbreiteten Rammelsbergschen Leitfadens der Analyse. Die Einleitung ist gut und sachlich geschrieben und wird, wenn sie die nötige Beachtung findet, in dem Anfänger die wichtigsten Grundsätze des analytischen Arbeitens befestigen.

Die angeführten Methoden sind im grossen und ganzen altbewährte, aber über die zweckmässige Auswahl im einzelnen Falle kann man unter Umständen anderer Ansicht sein.

So ist nicht mit genügender Deutlichkeit auf die so wichtige Fällung des Zinks aus verdünnter schwefelsaurer Lösung hingewiesen, die zur Trennung von anderen Elementen häufig nötig, im übrigen aber immer anwendbar und nicht mit den Fehlerquellen behaftet ist, wie die in dem Friedheimschen Buch allzusehr empfohlene Fällung durch kohlensaures Natron. Ferner fehlt die Angabe der Kautelen bei der Fällung der Bleie

als Chlorblei (Alkoholzusatz usw.). Bei der Analyse der Weiss-(Lager-) Metalle ist das so wichtige Chloraufschlussverfahren nicht genügend gewürdigt, welches bei geringem Blei- und überwiegendem Zinn-Antimongehalt unter allen Methoden den Vorzug verdient und schnell und sicher zum Ziele führt. Der denkende und einer längeren Praxis sich erfreuende Chemiker wird in mannigfacher Beziehung die zweckmässigeren Methoden auswählen bzw. Abänderungen einführen, doch darf der Anfänger sich zunächst der Führung des Friedheimschen Buches anvertrauen.

C. Virchow-Berlin.

---

569. **Sammlung Göschen 240—241. Physiologische Chemie.** I. Assimilation, II. Dissimilation. Von Dr. med. A. Legahn. Leipzig 1905.

Die Lehrbücher der allgemeinen Chemie können naturgemäss die physiologische und pathologische Chemie nur beiläufig behandeln; die grossen Spezialwerke von Hammarsten, Hoppe-Seyler, Salkowski, Bunze u. a. sind anderseits für manche Zwecke vielleicht zu ausführlich. Demgegenüber erscheint die Herausgabe der beiden vorliegenden Bändchen nicht unangebracht, insofern sie ein Nachschlagebuch darstellen, das, ohne sich in Einzelheiten zu verlieren, über die wichtigsten Punkte des in Frage kommenden Gebietes Auskunft gibt. Dass dies in gedrängter Kürze geschieht, ergibt sich aus der Fülle des Stoffes einerseits und dem geringen Umfang der beiden Bändchen anderseits ohne weiteres. Im ersten Bändchen — Assimilation — wird Nahrung, Verdauung, Blut, Lymphe und das Blut- und Nahrungseiweiss behandelt; das zweite Bändchen — Dissimilation — bespricht die einzelnen Körperorgane in physiologisch-chemischer Hinsicht, dann den Eiweissabbau, die Exkrete, behandelt ferner die pathologischen Stoffwechselanomalien und schliesslich die postmortale Zersetzung.

F. Zernik-Steglitz.

---

570. **Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.** Herausgegeben von Dr. H. Thoms, Professor und Leiter des Pharmazeutischen Institutes der Universität Berlin. Zweiter Band, umfassend die Arbeiten des Jahres 1904. Mit Textfiguren, 1 lithographischen Karte und 2 Tafeln. — Berlin, Julius Springer, 1905.

Ein stattliches Werk, der zweite Band der Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut, liegt vor und legt ein beredtes Zeugnis ab von dem, was aller Augen und Ohren der pharmaceutischen Welt erwartet haben: ein glänzendes Zeugnis von den Fähigkeiten und der Hingebung des Leiters und Begründers des Institutes. Man nimmt das allenthalben als etwas Selbstverständliches hin, denn es war nach dessen Vorleben nicht anders zu erwarten. Aber wie manches aufgehende Licht hat die Welt enttäuscht, wie wenige angehende Männer der Wissenschaft haben ihr Versprechen eingelöst? Das Wollen fällt hier allerdings mit dem Können zusammen, wie ja überhaupt unser Wille nezessisiert ist. Trotzdem aber müssen wir das eine dem Leiter des Institutes besonders hoch anrechnen: er will die Pharmacie fördern, will sie restituieren, und der wirksamste Hebel hierzu ist in der Wiederbelebung der Fachwissenschaft, der alten biederen Apothekerkunst anzulegen, allerdings auf moderner Grundlage.

Wesentlich ist dabei das Handinhandgehen mit dem die wirtschaft-

lichen Interessen verfolgenden „Deutschen Apothekerverein“, der die Mittel nicht gescheut hat, für einen bestimmten Teil der pharmaceutischen Wissenschaft einen Assistenten im Institut zu Dahlem zu unterhalten.

Die grösseren und die meisten Arbeiten, besonders die der organischen Chemie angehörenden von Thoms sowohl als von W. Traube und den anderen wissenschaftlichen Arbeitern des Institutes, sind in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht, dann im Archiv der Pharmacie, den Berichten der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft, der Apothekerzeitung, Chemikerzeitung, Chemischen Revue, Zeitschrift des allgemeinen Österreichischen Apothekerverbandes u. a. und sind so aus der Literatur genügend bekannt. In dem vorliegenden Werk sind sie zusammengestellt, vielfach ergänzt, und ausserdem finden sich mehrere kleine, noch nicht veröffentlichte Arbeiten von Thoms, Fendler, Herzog, Mannich, Walter und Kleist. Es erübrigt, auf diese Arbeiten hier näher einzugehen; es ist wegen des engen Rahmens des Referates nicht möglich, sie auch nur namentlich aufzuzählen, und dazu sind sie, wie oben bemerkt, in der Fachpresse bereits genügend gewürdigt worden.

Von Interesse ist auch der Studienplan für die Praktikanten. Die Studierenden müssen eine gewisse Anzahl Analysen ausgeführt, Berichte darüber eingereicht, eine Anzahl anorganischer und organischer Präparate angefertigt haben, bevor sie an den Arbeiten des folgenden Semesters teilnehmen können. Dem Referenten ist es aus dem Kreis der Studierenden bekannt geworden, dass dies mit Strenge durchgeführt wird. Gegen früher sind die obligatorischen Arbeiten auf dem Gebiete der schwierigeren Arzneimittelprüfungen nach dem Deutschen Arzneibuch, der Gehaltsbestimmung von Drogen und Verbandstoffen neu hinzugekommen. Ferner sind in dem Studienplan die Untersuchung von Nahrungsmitteln sowie von Wasser aufgenommen, und wovon man früher überhaupt nichts zu hören bekam: die Untersuchung von Se- und Exkreten ist obligatorisch geworden.

Wie diese Bestrebungen anerkannt werden, beweist am besten der Besuch des Institutes: die Zahl der Studierenden hat von Semester zu Semester erheblichen Zuwachs erfahren, das Institut ist, zumal ein grosser Teil der Studierenden, 55 an der Zahl, mit der früher verlangten Vor- und Ausbildung vor Ablauf der vorgeschriebenen Konditionszeit mit Zugabe eines Semesters Studienzeit die Universität bezogen haben, überfüllt.

Die Jugend hat ein feines Empfinden für ihre Lehrer, sie versteht es meist besser als man ahnt, ihre Fähigkeiten und Ideale zu beurteilen: die jugendliche Begeisterung für sie in Gemeinschaft mit dem meist noch im Unbewussten liegenden Eigennutztrieb führt sie zu ihren Füssen.

Aber auch fertige, selbständige wissenschaftliche Arbeiter hat der Leiter des Institutes auf die Gefilde von Dahlem zu bannen verstanden: Apotheker, Mediziner, Botaniker von bekanntem Namen, die neben ihrem eigentlichen Berufe dort wissenschaftlich arbeiten, sind in dem vorliegenden Werk vertreten; es muss einem schon etwas Besonderes geboten werden, wenn man so entfernt von seiner Berufstätigkeit sich wissenschaftlichen Idealen hingibt. F. Eschbaum-Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Albert Hilger †.

Der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft ist ein hervorragendes Mitglied durch den Tod entrissen worden. Am 18. Mai d. J. erlag einem Gehirnschlag auf seiner Besitzung in Possenhofen der Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. Albert Hilger.

Die deutsche Pharmazie empfindet diesen Verlust als einen schweren. Der Dahingeschiedene war Ordinarius der Chemie an der Universität München und leitete seit dem Jahre 1892 in dem von ihm völlig umgestalteten, zum grössten Teil neu eingerichteten Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie mit grossem und andauerndem Erfolge den pharmazeutischen Unterricht.

München besass für die studierenden Pharmazeuten von jeher eine grosse Anziehungskraft. Sie ist die Folge der bevorzugten Lage Münchens in der Nähe des herrlichen bayerischen Hochgebirges, die Folge der höchst angenehmen, von norddeutschem Zwang und Formenwesen freien Lebensverhältnisse und nicht am wenigsten auch die Folge eines wohlbegründeten Rufes als Kunststadt. Mit den genannten Vorzügen der bayerischen Metropole verknüpft sich des weiteren ein reges, wissenschaftliches Leben, das seinen Kulminationspunkt in Universität und technischer Hochschule findet. Beide Lehranstalten besitzen mustergültige Institute, geleitet von Professoren, die sich durch Forschung und Lehre einen Weltruf gesichert haben.

Zu den hervorragenderen Mitgliedern des Lehrkörpers der Universität gehörte Hilger. Seine imponierende äussere Erscheinung, ein freundliches Wohlwollen, das er auch jüngeren Fachgenossen, besonders seinen Schülern und Mitarbeitern entgegenbrachte, sein Wunsch, zu helfen und zu fördern, wo es sich um Privat- oder Standesinteressen handelte, führten ihm in grosser Zahl die jungen Pharmazeuten zu. Sie lauschten gern dem Wohlklang der Rede

ihres Führers und bewahrten dem Getreuen weit über die Universitätszeit hinaus Treue und Anhänglichkeit.

Aber auch das Vertrauen älterer Apotheker hatte er sich in reichem Masse zu eigen gemacht. Er besass volles Verständnis für die Tagesfragen der Pharmazie und zeigte jederzeit Hilfsbereitschaft, der Pharmazie zu dienen, ihr wissenschaftliches Ansehen zu heben; er hatte den dringenden Wunsch, die Pharmazie auch in wirtschaftlicher Hinsicht auf einen gesunden Grund und Boden gestellt zu sehen.

Sein erfolgreiches Wirken zum Besten des Standes wurde nur dadurch ermöglicht, dass er die mühevolle Laufbahn eines Apothekers selbst durchmessen hatte. Am 2. Mai 1839 zu Homburg in der Rheinpfalz geboren, begann er mit 15 Jahren in der Apotheke des Joh. Hoffmann in Langenkandel die Lehrzeit. Während seiner pharmazeutischen Wanderjahre, die ihn nach Mannheim, Karlsruhe und Saarbrücken führten, vervollständigte er seine Kenntnisse nicht allein in naturwissenschaftlichen Dingen, sondern auch in den alten Sprachen und in Geschichte, so dass er während seines 1860 in Würzburg begonnenen Universitätsstudiums sich hinlänglich vorbereitet fand, das Abiturientenexamen an einem humanistischen Gymnasium nachträglich zu bestehen.

Nach Absolvierung der pharmazeutischen Staatsprüfung ging Hilger 1862 nach Heidelberg, wo er sich durch die Vorlesungen und praktischen Anleitungen eines Bunsen, Kirchhoff, Blum angeregt fühlte und gefördert sah. In Heidelberg errang Hilger die philosophische Doktorwürde. Nach Würzburg zurückgekehrt, setzte er hier seine Studien in Chemie unter Scherer, in Botanik unter Schenk, in Zoologie unter Semper und Clauss fort.

1868 errichtete Hilger in Würzburg ein Privatlaboratorium und habilitierte sich ein Jahr darauf als Privatdozent der philosophischen Fakultät an der Universität Würzburg mit einer Arbeit: „Über die Verbindungen des Jods mit den Pflanzenalkaloiden". Nach Streckers Tode im Jahre 1871 wurde Hilger die Leitung des chemischen Laboratoriums und die Abhaltung der Vorlesungen über anorganische und organische Chemie übertragen, und im Frühjahre 1872 erfolgte seine Berufung nach Erlangen an Zöllers Stelle als Professor der Pharmazie und angewandten Chemie. Nach 20jähriger erfolgreicher Wirksamkeit siedelte Hilger sodann an Buchners Stelle nach München über und übernahm hier zwei Jahre später aussserdem noch das Direktoriat der Königlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel.

Neben seiner Lehrtätigkeit für die Pharmazeuten hat sich Hilger unvergängliche Verdienste um die Ausbildung der Nahrungs-

mittelchemie und ihre staatliche Anerkennung erworben. In Gemeinschaft mit v. Pettenkofer kann Hilger als der Begründer der Königlichen Untersuchungsanstalten in Bayern bezeichnet werden, denen als mustergültig ähnliche Anstalten in anderen Ländern nachgebildet wurden. Hilgers Bemühungen ist ferner die Bildung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu danken, welche sich im Jahre 1902 zu einer „Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker" auswuchs. Ihr Vorsitzender blieb Hilger bis zu seinem Tode.

Auch auf pharmazeutischem Gebiet wusste er in Bayern die Standesangehörigen zwecks Vertretung ihrer gemeinsamen Interessen zu einer Vereinigung zusammenzuschliessen. Er gab den Anstoss zu den Wanderversammlungen bayerischer Apotheker, wo er regelmässig zu erscheinen pflegte und aus dem Schatze seiner reichen Erfahrungen Wissen und Anregungen verbreitete.

Seine wissenschaftliche Tätigkeit war eine vielseitige. Vorzugsweise wurde das Gebiet der Chemie der Pflanzenstoffe von ihm kultiviert. Es sei an dieser Stelle hingewiesen auf die zum Teil mit seinen Schülern gemeinsam verfassten Arbeiten über die Strychninazetonverbindungen, Verhalten der Chinabasen gegen Xylol, über die Löslichkeit der Alkaloide, seine Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe, über Safran, Solanin, Cyclamin, Hesperidin, über die Bestandteile des Kakaofettes, über Kolarot usw. Die Nahrungsmittelchemie zog Nutzen aus seinen Arbeiten über die Bestimmung des Weinsteins, der freien Wein- und Äpfelsäure im Wein, über das spezifische Gewicht des Milchserums und seine Bedeutung für die Beurteilung der Milchfälschung, über die Bestimmung des Koffeins im Tee, über die Glyzerinbestimmung in alkoholischen Getränken, über die Produkte der alkoholischen Gärung der Bierwürze. Zahlreiche Arbeiten hat Hilger auf toxikologisch-chemischem, mineralogisch-chemischem, zoochemischem Gebiet ausgeführt und endlich sich in seiner Eigenschaft als Mitglied des Reichsgesundheitsrates mit Ausarbeitungen über die Prüfung der Arzneimittel für das deutsche Arzneibuch beschäftigt. Als Vorsitzender der Kommission zur Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik hat er erheblichen Einfluss auf die Reichsgesetzgebung ausgeübt.

Die nebenher entfaltete rege literarische Tätigkeit Hilgers legt Zeugnis ab von seinem erstaunlichen Fleisse. Gemeinsam mit Th. Husemann gab Hilger die zweite Auflage des zweibändigen Werkes „Die Pflanzenstoffe" heraus; er bearbeitete den II. und III. Band der 6. Auflage des Gmelin-Krautschen Handbuches der anorganischen Chemie; er zeichnete als Herausgeber der „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene" und

endlich gemeinsam mit von Buchka und König der „Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände“.

Ein arbeitsreiches, wohlausgefülltes Leben hat ein frühzeitiges Ende gefunden.

Die deutsche Pharmacie und insbesondere auch die deutsche Pharmaceutische Gesellschaft wird dem Entschlafenen ein dankbares, ehrendes Erinnern jederzeit bewahren! Thoms.

# Protokoll der 142. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 8. Juni 1905, abends 8 Uhr, im grossen Hörsaal des Pharmazeutischen Institutes der Universität Berlin zu Steglitz-Dahlem.

---

Anwesend waren 32 Mitglieder und 37 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Arends, Blass, Budde, Eschbaum, Fendler, Gilg, Goldmann, Helwig, Hermel, Herzberg, Herzog, Holz, Jochmann, Katz, Kennert, Kochs, Laves, Lenz, Linke, Mannich, Nothnagel, Reiss, Schlüter, Siedler, Skubich, Spiegel, Thoms, Traube, M. Vogtherr, Wörner, Wulff, Zernik; und b) als Gäste die Herren: Abraham, Apt, Bahr, Behrendt, Briese, von Brocke, Dierfeld, Erdmann, Gaede, Haase, John, Köhne, Lentz, Leyden, Malin, Matthies sen., Matthies jun., Mohr, Pries, Puk, Schultze, Schulz, Sörman, Stahlberg, Terry, Vogelsang, und die Damen Hain, Hepner, Herbst, Hoepner, Holm, Mertens, Reimann, Vogtherr, Voigtländer, Waldmann.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um $8^1/_2$ Uhr unter Begrüssung der Mitglieder und Gäste, insbesondere des Vortragenden, Herrn Prof. Dr. Erdmann-Charlottenburg, und spricht Herrn Gymnasialdirektor Dr. Lück-Steglitz den Dank der Gesellschaft aus für die Darleihung einiger Spezialkarten Nordamerikas, welche den Hörsaal schmücken. Das Protokoll der 141. Sitzung wird genehmigt. Darauf macht Vorsitzender Mitteilung von dem Ableben des Herrn Obermedizinalrat Prof. Dr. Alb. Hilger in München und widmet der Person und dem erfolgreichen Wirken Hilgers einen Nachruf. Zur Ehrung des Dahingeschiedenen erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.

Herr Erdmann ergreift hierauf das Wort zu seinem Vortrage: „Chemische und pharmazeutische Eindrücke aus dem Lande der unbegrenzten Rohstoffe". Der Redner versteht unter den letzteren nicht nur die Ausnutzung aller nur denkbaren Materialien, sondern auch aller verfügbaren Kräfte zur Erzeugung neuer Effekte und neuer Substanzen. Er bespricht die Darstellung von Elektrolytkupfer nach Nichols, von künstlichem Graphit nach

Acheson, Fraktionierung der Gase nach Ramsay, der Alkalien nach Zabriskie, des Borax und der Borsäure, der Erzeugung geschmolzenen Natriumhydrats durch Elektrolyse nach Charles Backer. Er berührt dann die Ausbeutung der Petroleumquellen, des Naturgases derselben, der Pressluft und verflüssigten Luft und die Ausdehnung elektrischer Anlagen. — Von speziell pharmazeutischem Interesse ist die Darstellung der Opiumalkaloide von Rosengarten, die Einrichtungen der Grossdrogenhäuser und Fabriken von C. F. G. Meyer in St. Louis und von Parke Davis & Co. in Detroit. Erwähnung erfuhren die Einführung von Glaskügelchen für die Dispensation von Amylnitrit, die Darstellung von Adrenalin, die Verwendung von Quecksilber- und Nernstlampen, sowie das Radium und neue Fundorte radioaktiver Substanzen. — Die Versammlung dankte dem Redner durch lebhaften Beifall.

Schluss der Sitzung 10 Uhr.

Thoms, Vorsitzender. — M. Vogtherr, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Bruns, Dr. W., Apoth.-Bes., Elberfeld.

Grossmann, Max, Apoth.-Bes., Ludwigsruh in der Neumark.

Aufnahme in die Gesellschaft wünscht Herr:

Spiegelberg, Dr. Paul, Rostock, Blücherplatz. — Vorgeschlagen durch A. Michaelis und F. Kunckell.

---

# Ergänzungen und Änderungen
## im
## Gesamtverzeichnis der Mitglieder der D. Ph. G. im Jahre 1905.

(Anschliessend an „Berichte“ 1905, Heft 1.)

Anselmino, Privatdozent Dr., Greifswald, Burgstr. 14.

Thomae, Dr. Carl, approb. Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, Privatdozent an der Universität, Giessen, Bleichstr. 8.

# Mitteilungen.

## 535. H. Erdmann-Charlottenburg: Chemische und pharmazeutische Eindrücke aus dem Lande der unbegrenzten Rohstoffe.

**Vorgetragen in der Sitzung am 8. Juni vom Verfasser.**

Meine Damen und Herren! Ein ziemlich ausgefahrener Reiseweg geht von Europa über Amerika nach Ostasien, dagegen wird kaum jemand auf den Gedanken kommen, von Europa über Ostasien nach Amerika zu fahren. Diesen ganz ungewöhnlichen Weg habe ich zwar nicht buchstäblich, aber doch in geistigem Sinne gemacht. Denn als ich vor nahezu drei Jahren in China und in Japan meinen Studien oblag, habe ich erst gefühlt, was für einen mächtigen Einfluss amerikanische Kultur heute auf den gesamten Erdboden, selbst bis in das Herz Chinas hinein, ausübt. Dieser Umstand hat nach meiner Rückkehr hierher allmählich den Entschluss in mir zur Reife gebracht, eine gewisse, mir innewohnende Abneigung gegen den neuen Kontinent wie gegen alle junge Kultur überhaupt zu überwinden. So konnte ich mich denn im Spätsommer 1904, durch die Einladungen und Belehrungen zahlreicher Freunde und Fachgenossen ermuntert, nach den Vereinigten Staaten auf den Weg machen, mit einem nicht bloss neugierigen, sondern warmen und persönlichen Interesse an dem amerikanischen Leben, namentlich an seinem technischen und naturwissenschaftlichen Leben.

Wenn ich Amerika und speziell die Vereinigten Staaten das „Land der unbegrenzten Rohstoffe“ nenne, so fasse ich Rohstoff im allerweitesten Sinne des Wortes. Ich möchte mit diesem Worte sowohl dasjenige einschliessen, was mehr ist als Stoff, also z. B. das Material an Menschen, welches ja in der grössten Auswahl von der verschiedenartigsten Güte aus Europa, aus Asien, aus Afrika dorthin geflossen ist, und andererseits auch dasjenige mit als Rohstoff auffassen, was, streng genommen, weniger ist als Stoff, wie z. B. die Bewegungsform, die wir als Elektrizität bezeichnen, die aber mit den Stoffen, wenigstens nach dem heutigen deutschen Gesetzbuche, das gemeinsam hat, dass sie gestohlen werden kann.

Trotz aller Grösse der Produktion und aller Grösse der Vorräte würden die Vereinigten Staaten nicht das Land der unbegrenzten Rohstoffe sein, wenn sie nicht die vorzüglichen leitenden Substanzen hätten, mit denen sie diese Rohstoffe an Ort und Stelle bringen, wo sie sie brauchen können. Es ist überflüssig, von der wichtigsten dieser leitenden Substanzen viel zu reden, von dem Wasser, dessen Wege nach Amerika hin und durch Amerika hindurch die besten sind, die man sich nur denken kann. Aber etwas mehr können wir schon sprechen von der zweitbesten solcher leitenden Substanzen, von dem Eisen. Es ist schwer, einen Begriff zu geben von dem gewaltigen Umfange, den die Eisenindustrie in Amerika einnimmt. Es ist schwer, einen Begriff demjenigen davon zu geben, der niemals in diesem furchtbaren, die Sonne verfinsternden Qualme eines Pittsburg gesteckt hat. Es genüge hier zu sagen, dass Amerika ein Land ist, welches unter anderem über eine Fabrik verfügt, in welche alle paar Stunden eine neue Lokomotive fertig wird. Das ergibt jedes Jahr ein neues Heer solcher Maschinen, welches gewaltige Massentransporte bewirken kann.

Eine noch wertvollere leitende Substanz, welche in der modernen Tecknik eine immer grössere Rolle spielt, ist das Kupfer. Gleich nach meiner Ankunft in New York hatte ich Gelegenheit, dem ersten Manne der amerikanischen Kupferindustrie, Herrn W. Nichols, näher zu treten, einem Manne von mehr als bloss amerikanischem Rufe, wie seine Ernennung zum Präsidenten der englischen Society of Chemical Industry für das Jahr 1905 beweist. Unter seiner Führung durfte ich einen Blick werfen in die ausgedehnten dortigen Anlagen zur Kupferraffination auf pyrochemischem sowie auf elektrischem Wege.

Zu der Zeit, als ich mich zuerst für das Kupfer interessirt habe, als ich nach dem Kaukasus ging, um dort die Elektrolyse des Kupfers zu studiren, die damals hier in den Anlagen der Mansfelder kupferschieferbauenden Gewerkschaft als das grösste Geheimnis behandelt wurde, hat sich in Amerika überhaupt erst eine Kupferindustrie entwickelt. Sie ist in ihren gesamten Anfängen kaum 20 Jahre alt. Und jetzt erzeugen die Vereinigten Staaten von Amerika, gelinde gerechnet, $^3/_4$ der Gesamtproduktion der Erde an Kupfer. Das ist ein Erfolg, der ja in vieler Hinsicht abhängig war von den wunderbaren Rohmaterialien (Demonstration grosser Krystalle gediegenen Kupfers nordamerikanischer Provenienz), welcher aber nicht zum mindesten auch der Tatkraft solcher Leute wie unseres Nichols zu verdanken ist. Als Nichols seinerzeit mit seinen ausgezeichneten Rohmaterialien das gewöhnliche Kupfer billiger als seine Konkurrenten anbieten und damit ein sehr grosses Geschäft

machen konnte, wollte man ihm kein Elektrolytkupfer mehr ablassen und ihn dadurch zwingen, die Preise zu halten. Nichols hatte damals nur zwei Stunden Zeit zur Überlegung; er entschloss sich zum Kampfe mit den Konkurrenten, fing am selben Tage an, eine Raffinationsanlage zu bauen, und schon nach drei Monaten konnte er selbst Elektrolytkupfer liefern, welches jetzt seine Konkurrenten von ihm kaufen. Übrigens ist drüben in Amerika das Elektrolytkupfer nicht wesentlich teurer, ja zuzeiten sogar billiger als das gewöhnliche Kupfer, weil dort vielfach die gewiss irrige Meinung herrscht, dass es in der Zerreissfestigkeit dem gewöhnlichen Kupfer nachstehe. Derartige überraschende Preisverhältnisse können sich herausbilden, weil einmal die ganzen Rohstoffe für den Betrieb der Elektrolyse sehr billig sind (wohlfeile Kohle, starke Wasserkräfte als Betriebskraft für die Überführung des Kupfers von der Anode nach der Kathode), und weil andererseits das amerikanische Rohkupfer einen recht beachtenswerten Reichtum an Edelmetallen besitzt, so dass sich die Elektrolyse durch die Gold- und Silbergewinnung aus dem Kupfer bezahlt macht. Ich zeige Ihnen hier ein Raffinationsprodukt, das zwar nicht direkt nach Amerika gehört, welches aber für Sie ein gewisses Interesse beansprucht. Es ist ein mit kolossaler Stromdichte direkt am Wasserfall in Japan erzeugtes grosskrystallinisches Elektrolytkupfer aus japanischem Rohmaterial (Demonstration).

Unter den leitenden Substanzen denken wir auch an den Graphit, diejenige Elektrizität gutleitende Substanz von grösster chemischer Widerstandsfähigkeit, welche ausserordentlich hohe Temperaturen aushält und deswegen für die pyrochemische und elektrochemische Technik immer grössere Bedeutung gewinnt. Im Anschluss an die massenhafte Gewinnung elektrischer Kraft am Niagara ist ein Erfolg ganz besonderer Art erzielt worden, auf den die Vereinigten Staaten wirklich stolz sein können, das ist der Acheson-Graphit. Herr Acheson war so gütig, mir ein Stück dieses Graphits zu verehren, so dass ich Ihnen hier diesen synthetischen reinen Graphit vorlegen kann (Demonstration), und daneben auch einen von der Acheson-Company aus solchem künstlichen Graphit gefertigten Bleistift nebst einigen Broschüren, die über das Verfahren näher instruiren. Der Vorgänger dieser Graphiterzeugung ist einer der merkwürdigsten, den man sich denken kann. Acheson kann neben Ramsay, mit dem ich zusammen die Freude hatte, seine Anlagen zu besichtigen, in der Kühnheit des Gedankens wetteifern, denn es handelt sich hier um eine ganz eigenartige Fraktionirungsindustrie. Ramsay hat bekanntlich die niedrigst siedenden Gase fraktionirt, flüssigen Wasserstoff als Waschmittel benutzt, um

das Helium durchzulassen und das Neon zurückzuhalten. Acheson fraktionirt bei allerhöchsten Temperaturen. Er trennt durch fraktionirte Destillation das Silizium von Kohlenstoff. Das Silizium erweist sich als leichter flüchtig. Um ganz reinen Kohlenstoff zu erhalten, nimmt er eine recht unreine, eine recht sandhaltige Kohle, oder wenn sie nicht unrein genug ist, mischt er noch Sand dazu, und nun erhitzt er sie in seinen sehr originellen und namentlich durch ihre Einfachheit und Grösse imponirenden Öfen. In einem besonderen Buche, welches über die ganzen elektrischen Einrichtungen in Niagara Falls handelt und das mir dort als Festschrift überreicht worden ist, befinden sich sehr hübsche Abbildungen, die diesen Prozess erläutern (Demonstration). Acheson erhitzt also mit Strommengen, wie sie bisher keiner anzuwenden die Kühnheit gehabt hat. Es genügt ihm nicht, dass sich dann der Kohlenstoff mit dem Silizium zu dem bekannten sehr harten Material, dem Karborundum vereinigt. Es entstehen freilich zunächst diese grünglänzenden Kristalle mit schönen spiegelnden Flächen (Demonstration). Aber Acheson bleibt nicht bei diesem Produkt stehen. Nachdem sich innen ein Kern von solchem Karborundum, von Kohlenstoffsilizium gebildet hat, erhitzt er immer höher und weiter und nun wandert das Silizium nach aussen. Das Silizium destillirt aus diesen hexagonalen Kristallen heraus und hinterlässt einen porösen Rückstand reinen kristallisirten Kohlenstoffs. Aus einem der härtesten Körper, den wir haben, wird durch dieses höhere Erhitzen einer der weichsten, den wir überhaupt kennen, der Schreibgraphit. Die hexagonale Gestalt bleibt, es ist, so glaube ich, eine Pseudomorphose. Das Silizium wandert in eine äussere Schicht des Ofens und wandelt dort wieder den Kohlenstoff in Karborundum um, bis auch hier die Dissoziationstemperatur erreicht ist.

So ist das uns hier vorliegende Stück künstlichen Graphits aus einer irischen Anthrazitkohle unter Zusatz von etwas Sand hergestellt. Zur Vergleichung zeige ich Ihnen auch hier ein bemerkenswertes asiatisches Material: grosse Stücke natürlichen Graphits, die ich südlich vom Baikalsee gesammelt habe (Demonstrationen). Ich bemerke noch, dass Acheson sehr viel für Europa liefert, und zwar erhitzt er auch fertig geformte Elektrodenkohle. Die ihm zugesandten, z. B. aus gewöhnlicher Retortenkohle bereiteten Formstücke werden dort in Kohle eingebettet und im elektrischen Starkstrom erhitzt. So destillirt Acheson alles, was nicht Kohlenstoff ist, heraus, nicht nur das Silizium, sondern auch etwas Kalk, und was sonst an Verunreinigungen der Kohle da sein mag. Die Leitfähigkeit wird im allgemeinen die fünffache des gewöhnlichen Electrodenmaterials. Das ist die Ursache, weshalb sehr angesehene

Fabriken Europas sich ständig wegen der Verbesserung der Kohlen an Acheson wenden.

Ich möchte nun einiges über die Alkalien in den Vereinigten Staaten sagen. Eine grössere Industrie in den Vereinigten Staaten ist diejenige des Borax. Ich hatte auch die Freude, einen der Hauptleiter dieser Industrie in New York und auf meinen weiteren Reisen näher kennen zu lernen, Herrn Zabriskie. Die Pacific Coast Borax Company, welche den Borax gewinnt und vertreibt, hat ein eigentümliches Wappen, das sind die „Twenty mules". 20 Maulesel gehen über die zentralamerikanische Bergkette, um das Rohmaterial des Borax, ein Kalziumborat, herüberzubringen. Das wird dann mechanisch ausgelesen und mit Soda ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung kristallisirt der Borax. Über Borax, Borsäure und ihre Salze wurde speziell uns Deutschen gegenüber dort immer mit einer gewissen Nervosität gesprochen. Diejenigen von Ihnen, meine Herren, welche mit Nahrungsmitteluntersuchung zu tun haben, werden ahnen, warum. Es handelt sich darum, dass das amerikanische Büchsenfleisch, eine an sich ja ausgezeichnete Konserve, in Deutschland verboten worden ist mit der Begründung, dass es Borax oder Borsäure enthielte und dass dieser Zusatz zu Nahrungsmitteln als gesundheitsschädlich betrachtet werden müsse. Die Amerikaner haben geglaubt, dass diese deutsche Bestimmung, die ja freilich unseren Landwirten wohl recht willkommen war, nur eine zollpolitische Okklusivmassregel sei, bei der man den unschuldigen Borax als Vorwand genommen habe.

Auch Herr H. W. Wiley, der bekannte Chemiker vom Agriculture Department in Washington, eine in Amerika ausserordentlich populäre Persönlichkeit von hervorragendem Rednertalent, schien mir damals dieser für unsere politische Stellung zu den Vereinigten Staaten wenig günstigen Ansicht zuzuneigen. Ich lese jetzt zu meiner lebhaften Genugtuung, dass eingehende, an lebenden Menschen angestellte hygienische Untersuchungen Herrn Wiley nunmehr zu ganz denselben Ergebnissen geführt haben, wie sie schon seit längerer Zeit in Deutschland festgestellt worden sind: dass nämlich eine wenn auch ziemlich kleine, dauernde Gabe von Borax oder Borsäure oder borsauren Salzen auf den Appetit und auf das sonstige Wohlbefinden einen merklichen ungünstigen Einfluss hat. Damit dürfte also wohl dieser Streitpunkt zu unserem Gunsten in den Augen der Amerikaner beigelegt werden. Zum Trost der „Twenty mules-Gesellschaft" darf ich dabei daran erinnern, dass die Jenenser Glasindustrie eine neue namhafte Verwendung der Borsäure durch die Einführung ihres Apparatenglases (für Auerlampenzylinder u. a. m.) erschlossen hat.

Bei den Ätzalkalien möchte ich in erster Linie den Ackerprozess nennen. Charles B. Acker ist einer der am meisten genannten Industriellen, die sich am Niagara mit grösseren Etablissements niedergelassen haben. Ich bin in der Lage, Ihnen hier Abbildungen über diesen merkwürdigen Prozess vorzulegen, in welchem geschmolzenes Blei eine wesentliche Rolle spielt. Auf geschmolzenem Blei schwimmt geschmolzenes Chlornatrium. Es tauchen in jedes Bad vier Anoden ein, das Blei ist die Kathode. An den Anoden entwickelt sich Chlorgas, das Natrium geht in das Blei und bildet eine Bleinatriumlegirung. An einer Stelle wird in das flüssige Blei ein überhitzter Dampfstrahl injizirt, dieser transportirt das Blei in ein höher gelegenes Gefäss. Die Injektion geht von unten fast senkrecht nach oben, zersprüht das flüssige Blei und zersetzt gleichzeitig das darin gelöste Natrium, so dass sich jetzt in dem neuen Gefäss auf dem metallischen Blei geschmolzenes Ätznatron sammelt. Die Scheidung ist wieder ganz einfach: man lässt das Ätznatron oben ab und das Blei fliesst in das Hauptgefäss zurück. Wir haben also einen vollkommen kontinuirlichen Prozess. Auf der einen Seite wird ständig Chlornatrium hineingegeben, an der anderen Stelle fliesst ständig geschmolzenes Ätznatron ab, das direkt in die Formen hineingegossen werden kann. An einer dritten Stelle entweicht Chlorgas, welches zur Darstellung von Chlorkalk, von Zinnchlorid und von Tetrachlorkohlenstoff verwandt wird. An diesen teilweise etwas gesuchten Präparaten ersehen Sie, dass es in Amerika genau ebenso geht wie bei uns. Es ist die grosse Schwierigkeit bei den Alkaliprozessen das in grosser Menge als Nebenprodukt auftretende Chlor überhaupt nutzbringend zu verwerten. Der von der Zersetzung des Natriums herrührende Wasserstoff wird bei dem Ackerprozess einfach verbrannt.

Für Kali ist man in Amerika abhängig von Deutschland. Überhaupt kann Amerika nur so lange als das Land der unbegrenzten Rohstoffe gelten, als auch die Einfuhr unbeschränkt bleibt. Keineswegs ist etwa in Amerika alles in grösstem Masse vorhanden; so, um nur ein Beispiel zu geben, kommt das Erdöl keineswegs in Amerika in denjenigen Massen vor, in denen wir es an der europäisch-asiatischen Grenze haben.

Im Anschluss an diese Bemerkung über das Erdöl bitte ich Sie, überhaupt einen Blick auf die Betriebsquellen zu werfen. Wasser als Betriebskraft ist ja in Amerika in ausserordentlich grossen Massen vorhanden. Wir denken in erster Linie an die gewaltigen Anlagen am Niagara, und in der Tat, wer den Genuss gehabt hat, an einigen der herrlichen Indianersommertage vom vorigen Herbst an diesen fallenden Wassermassen zu stehen und in dem wirklich

idealschönen Naturpark, der dieses Wasser umkränzt, zu träumen, der wird sich sagen, dass es ein ganz aussergewöhnlich günstiger Punkt für eine Ausnutzung dieser mächtigen Kräfte ist. Ich kann aber durchaus nicht die von den meisten Amerikanern gehegte Anschauung teilen, dass das dort am Niagara besonders gescheut und geschickt mit der Verwertung dieser Kräfte angefangen worden wäre, überhaupt nur mit der Erzeugung der elektrischen Kraft. Die Anlagen in dieser Hinsicht, so gross und so gewaltig sie auch in vieler Hinsicht sind, haben mich sehr enttäuscht. Ich fand die Amerikaner nicht praktisch genug in allen diesen Sachen; ich glaube, dass wir in Europa darin viel weiter sind. Die elektrische Energie wird am Niagara im allgemeinen mit mehr als 80 Mk. pro Pferdejahr gehandelt, das ist eine ganz ausserordentlich hohe Summe, dafür können wir es beinahe mit Braunkohlen in Bitterfeld machen. Dass die Gesellschaft, die es unternimmt, dabei viel verdiente, glaube ich auch nicht, ich bin vielmehr der Ansicht, dass die Anlagen sehr viel kostspieliger gemacht sind als es notwendig war.

Das Naturgas, welches sich in Pennsylvanien wenigstens früher in ziemlich grossen Mengen vorfand, hat gewiss viel dazu beigetragen, um die Amerikaner in ihren Betriebsquellen vielseitig und erfinderisch zu machen. Dieser Umgang mit dem Gas mag wohl auch zur Folge gehabt haben, dass man in der Verwendung der Pressluft im allgemeinen weiter ist als in Europa. Ausschliesslich über Pressluft hat sich in den letzten Jahren in Amerika eine sehr stattliche Litteratur, auch in periodisch erscheinenden Schriften, entwickelt (Demonstration). Eines der hier in Betracht kommenden Werke, das sehr bemerkenswerte Buch von Sloane, beschäftigt sich ausschliesslich mit der flüssigen Luft.

Was die Dampfanwendung anbetrifft, so scheint es mir, dass uns die Amerikaner im Dampfturbinenbau etwas voraus wären. Ich habe dort sehr grosse Dampfturbinen gesehen, direkt gekuppelt mit elektrischen Maschinen, und namentlich in New York war es ungemein lehrreich, wie sehr viel Raum man dadurch sparen kann. Zur Erleuchtung der Stadt New York sind ja ungeheuer grosse Anlagen notwendig. Es ist nach unseren Begriffen eine ganz unglaubliche Verschwendung, die in Amerika mit Licht getrieben wird. Bei diesem ausserordentlich starken Lichtkonsum müssen nicht nur die Gasanstalten, sondern namentlich auch die elektrischen Zentralen ständig vergrössert werden, und da war es sehr interessant zu sehen, was für ungeheure Dampfmaschinen nun durch eine relativ kleine Turbine ersetzt werden können, die daneben wie ein Zwerg neben einem grossen Riesen aussieht und dabei doch noch etwas mehr leistet als jene.

Was pharmazeutische Produkte und Drogen anbetrifft, so hatte ich in Philadelphia Gelegenheit, nähere Fühlung mit Herrn G. D. Rosengarten zu nehmen, dem Chef der ältesten amerikanischen Fabrik, welche Opiumalkaloide und Chinaalkaloide darstellt. Sie sehen hier eine Anzahl von seltenen Opiumpräparaten, welche dieser Firma entstammen; unter ihnen auch einen wenig bekannten Stoff, das Kryptopin. Ich muss mir noch vorbehalten, festzustellen, ob der Stoff wirklich ein ganz einheitlicher ist.

St. Louis, das man vielleicht schon zum Westen von Amerika rechnen kann, hat ein so kolossales Hinterland, dass dort, wie wenigstens alle Amerikaner behaupten, das grösste Drogenhaus der Welt ist. Ich hatte den Vorzug, Herrn C. F. G. Meier, den würdigen Chef dieses Drogenhauses, der kürzlich in voller Rüstigkeit seine goldene Hochzeit gefeiert hat, persönlich kennen zu lernen.

In der wundervollen Gartenstadt Detroit, an der kanadischen Grenze gelegen, ist eine sehr bemerkenswerte anorganische und organische Industrie entstanden, und das grösste Haus ist dort die bekannte Firma zur Herstellung medizinischer Präparate: Parke, Davis & Co. Was mir an der amerikanischen Technik speziell imponirt hat, ist, dass sie sich durch die Höhe der Arbeitslöhne, eine Schwierigkeit, die dort grösser ist als in irgend einer europäischen Industriegegend, niemals hat abschrecken lassen. Im Gegenteil, dadurch gerade ist sie veranlasst worden, immer mehr die maschinelle Ausbildung zu fördern, immer mehr die Menschenhand durch die mechanischen Hilfsmittel zu ersetzen. Trotzdem ist es eine sehr stattliche Anzahl von Arbeitern und namentlich von Arbeiterinnen — die weibliche Hand mit ihren etwas bescheideneren Lohnansprüchen wird von der amerikanischen Industrie sehr gern verwendet —, die in solchen grossen Betrieben tätig ist. Die Masse der Tabletten, der Kapseln, jeder Art der Pillen, die dort hergestellt werden, spottet jeder Beschreibung. Unter den ganz verschiedenartigen Materialien, in die die Medikamente eingekapselt werden, möchte ich erwähnen, dass auch zu Tausenden und Abertausenden kleine Glaskügelchen gefüllt und zugeschmolzen werden, nämlich für ein Medikament, welchem kein anderer Umhüllungsstoff widersteht, das Amylnitrit.

Ein Produkt, um welches die Firma Parke, Davis & Co. spezielle wissenschaftliche Verdienste hat, ist das Adrenalin, der wirksame, krystallisirte Bestandteil der Nebenniere, der den Blutdruck erhöht und das Herz stärker schlagen macht, aber, lokal angewandt, den betreffenden Teil des Körpers blutleer macht. Bei unserem Kaiser ist vor nicht langer Zeit ja auch bei einem operativen Eingriff dieser Stoff angewandt worden. Dieses Produkt im

reinen Zustande herzustellen ist der Firma Parke, Davis & Co. gelungen mit Hilfe der grossen Massen tierischer Substanz, die durch die Schlächtereien von Chicago wandern. So war es möglich, genügende Massen davon zu sammeln, um es im reinen Zustande in den Handel zu bringen. 40 000 Ochsen müssen ihr Leben lassen, um ein Kilo dieser Substanz herzustellen.

Was neuere Beleuchtungsarten anbetrifft, so sieht man in Amerika ziemlich viel das recht wenig anmutige, aber billige Quecksilberlicht, das ja nun allmählich auch hier in Europa seine traurige und fahle Laufbahn beginnt. Für photographische Zwecke lässt es sich gut verwenden, es ist ja sehr reich an denjenigen Strahlen, die stark auf die Platte wirken, und das Glas lässt zum Glück diejenigen von den Strahlen des Quecksilberspektrums, welche sehr schädlich auf die Augen wirken, nicht durch.

In betreff des Nernstlichtes hat Herr Le Blanc in Karlsruhe kürzlich bemerkt, dass man merkwürdigerweise in Amerika gar keine Nernstlampen sähe. Es wäre ja an sich nicht zu verwundern, wenn der schnelle Amerikaner, wenigstens der New Yorker, diese langsamste von allen elektrischen Lichtarten nicht leiden möchte. Aber der provinzielle Amerikaner ist im allgemeinen gar nicht so eilig; und das kann ich aus eigener Besichtigung feststellen, dass eine grosse Menge von Nernstlampen in Amerika hergestellt werden, und dass vielleicht sogar die Erzeugung der Nernstlampen in Amerika weiter vorgeschritten ist als bei uns. Nach eingehender Besichtigung der Anlagen der Nernst Company in Pittsburg, die sich im engsten Anschluss an die Westinghouse Company befindet, kann ich berichten, dass wöchentlich für den Zweck der Glühstiftfabrikation 3 Kilo seltener Erden bereitgestellt werden müssen, namentlich Zirkonerde und Yttererde, im richtigen Verhältnis gemischt. Da nun jeder dieser Glühstifte nur wenige Milligramme wiegt, so bedeutet das genannte Quantum bereits einen grossen Umsatz von Lampen, und mit der Herstellung der Lampen sind in der Tat viele Hunderte von meist weiblichen Arbeitern beschäftigt. Wenn sich nun die Nernstlampe in Amerika besser eingeführt zu haben scheint als in Europa, so dürfte dies damit zusammenhängen, dass in Amerika sehr viel Wechselstrom eingeführt ist, der, im Gegensatz zum Gleichstrom, beim Durchfliessen des Glühstifts keine materielle Veränderung des Leiters zur Folge hat, welche die Lebensdauer der Lampe herabsetzt.

Meine Damen und Herren! Ein Vortrag, in welchem nichts von radioaktiven Substanzen vorkommt, ist heutzutage ein ganz veralteter. In St. Louis wurden freilich täglich grosse und gelehrte Vorträge über das Radium gehalten, fast ohne jedes experimentelle Material,

so dass man glauben könnte, dass dieser seltene Rohstoff in Amerika ganz fehle. Das ist aber nicht der Fall. Zunächst möchte ich erwähnen, dass Herr G. F. Kunz, der wissenschaftliche Experte der bekannten Brillantenfirma Tiffany & Co. in New York, bei seinen Untersuchungen über neue Mineralien im Westen auf ein sehr merkwürdiges Mineral gestossen ist, das ist eine Abart des Spodumens, die violett aussieht und in grösseren Stücken vorkommt, die namentlich geschliffen einen köstlichen Edelsteincharakter tragen, leider aber nur zu sehr hohen Preisen zu haben sind. Das Mineral hat nach dem Entdecker den Namen Kunzit bekommen. Der Kunzit hat die Eigentümlichkeit, bei Radium- und Röntgenbestrahlung sehr stark zu leuchten. Ferner bin ich in der Lage, von den neuen Mineralien aus den Vereinigten Staaten Ihnen hier ein sehr eigenartiges vorzulegen, diese eigelbe Substanz, die schon durch ihre Farbe den Urangehalt verrät: es ist der Carnotit, ein neues, stark radioaktives Mineral der Vereinigten Staaten (Demonstration).

---

## 536. L. Rosenthaler-Strassburg i. E.: Zwei Streitfragen aus der Geschichte der Saponine.

Eingegangen am 20. Juni 1905.

Als Entdecker einer Substanz hat in der Pflanzenchemie derjenige zu gelten, der sie in reinem Zustande dargestellt und in ausreichender Weise charakterisiert hat. So lange die Elementaranalyse noch nicht allgemein in Anwendung gekommen war, machte eine einwandfreie Charakterisierung organischer Substanzen, besonders wenn sie amorph waren und sich gegen Reagentien ziemlich passiv verhielten, grosse Schwierigkeiten, und so darf es uns nicht wundern, dass bis jetzt eine Übereinstimmung darüber nicht erzielt werden konnte, wer als Entdecker der Saponine anzusehen ist, d. h. jener im Pflanzenreich weitverbreiteten Glykoside, die davon ihren Namen haben, dass ihre wässerige Lösung wie Seifenlösung schäumt.

In der deutschen Literatur wird Schrader oder Bucholz, in der französischen vielfach Bussy als derjenige genannt, der das erste Saponin aufgefunden hat. Schrader wäre wahrscheinlich nie als Entdecker des ersten Saponins bezeichnet worden, wenn man nicht den Niederschlag, den er aus dem wässerigen Extrakt der roten

Seifenwurzel durch Weingeist gefällt hatte[1]), irrtümlicherweise mit Seifenstoff und diesen mit Saponin identifiziert hätte (1). Seifenstoff war aber in jener Zeit, darauf hat bereits L. Weil (2) hingewiesen, durchaus nicht identisch mit dem, was wir heute unter Saponin verstehen. Man verstand vielmehr darunter nach Hermbstädt, von dem dieser Begriff herrührt, eine besondere Art von Extraktivstoff, und Schrader suchte durch seine Arbeit zu beweisen, dass Extraktivstoff und Seifenstoff identisch seien. Schrader stellte den Seifenstoff nicht nur aus der roten Seifenwurzel, sondern u. a. auch aus der China fusca und der Enzianwurzel (beide sicher saponinfrei) dar und beobachtete allerdings, dass der aus der Seifenwurzel gewonnene Niederschlag starke Schaumkraft besitzt und nach dem Trocknen wie Gummi aussieht, zwei Eigenschaften, die den Saponinen, aber nicht diesen allein, zukommen. Jedenfalls geht aus der Untersuchung Schraders nicht hervor, dass er einen für die Seifenwurzel charakteristischen Körper aufgefunden zu haben glaubte, und der von ihm gewonnene Niederschlag war durchaus kein reines Saponin. Letzteres gilt auch für das von Bucholz dargestellte Präparat. Bucholz (3) zog die rote Seifenwurzel mit 70prozentigem Weingeist aus und bemerkte, dass sich aus den heiss bereiteten Auszügen beim Erkalten weisse Flocken abschieden. Er hält aber diese, die zum grössten Teil aus Saponin bestanden haben mussten, für schleimige Teilchen. Die weingeistige Flüssigkeit dampft er ab und nimmt wieder mit Wasser auf. Das ist im Kern seine ganze Darstellungsmethode, die es ausschliesst, dass er ein reines Saponin in den Händen gehabt hat. Immerhin erkannte er, und darin liegt gegen Schrader ein wesentlicher Fortschritt, dass der in den Weingeist übergehende Extraktivstoff etwas der Seifenwurzel Eigentümliches und dem der Senega Ähnliches sei. Die Seifenwurzel könne deshalb die Senega in vielen Fällen als Brustmittel ersetzen. Bucholz zieht also zur Charakterisierung des Extraktivstoffes der Seifenwurzel eine neue Eigenschaft, die expektorierende, herbei und stellt mit glücklichem Griff als erster die Extraktivstoffe der Seifenwurzel und der Senega in eine Gruppe zusammen. Den Extraktivstoff der Senega hatte Gehlen (4) bereits 1804 als „Seifenstoff“ so dargestellt, dass er den in Äther nichtlöslichen Anteil des weingeistigen Extraktes mit Wasser in Lösung brachte.

An der Ähnlichkeit zwischen den Extraktivstoffen der Senega und der Saponaria hielt auch Pfaff (5) in seiner Materia medica fest, indem er beide Wurzeln als Arzneimittel mit kratzendem Ex-

1) Das Schradersche Verfahren ist zumeist in der neueren Literatur unrichtig wiedergegeben.

traktivstoff in einer Gruppe bespricht. Aber alle diese Substanzen waren unrein, nicht viel mehr als gereinigte Extrakte. Saponine in unserem Sinne waren sie nicht, und dasselbe gilt auch von Braconnots (6) principe savonneux, das in dem weingeistigen Auszug des wässerigen Extraktes der roten Seifenwurzel enthalten sein sollte. Beträchtlich reiner waren die Saponinsubstanzen, die Tromsdorff 1830 aus Rinde und Holz des Guajakbaumes und ganz besonders diejenigen, welche 1832 Bley aus der weissen Seifenwurzel (Gypsophila), Tromsdorff aus der Senega gewann. Bley (7) zieht erst mit Äther, dann mit Weingeist aus und erhält sein „Struthiin“ bei der Konzentration des letzteren als weisse Substanz. Tromsdorff (8) wendet ein komplizierteres Verfahren an. Er zieht die Senega mit Weingeist aus, filtriert aber den bei der Konzentration sich abscheidenden Stoff ab. Er behandelt dann weiter das nach dem Verdunsten des Weingeistes zurückbleibende Extrakt mit Äther, löst es schliesslich in Wasser auf, fällt mit Bleiessig und zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die so hergestellte Substanz war aber anscheinend noch gefärbt und hatte Extraktkonsistenz, so dass Tromsdorff selbst die Möglichkeit in Betracht zieht, es könne damit noch „ein besonderer färbender Extraktivstoff verbunden sein“. Gegenüber dem von Tromsdorff eingeschlagenen Verfahren bedeutet das von Bussy (9) angewandte einen weiteren Fortschritt. Die Hauptmasse seines Saponins stellte er zwar so dar, dass er die weisse Seifenwurzel mit einem verdünnten Weingeist heiss auszog und die in der Kälte ausfallenden Flocken sammelte. Einen Teil dieser Substanz reinigt er aber auf folgende Weise: Er fällt die wässerige Lösung erst mit Bleiazetat, schlägt aus dem Filtrat des Bleiniederschlags das Saponin durch Bleiessig nieder und zersetzt das Bleisaponin durch Schwefelwasserstoff. Ein auf diese Weise erhaltenes Saponin muss chemisch rein gewesen sein, und da vor Bussy, von dem übrigens auch die erste Elementaranalyse eines Saponins herrührt, niemand ein so reines Saponin in den Händen gehabt hatte, so bin ich, in Übereinstimmung mit den meisten französischen Autoren, der Ansicht, dass Bussy als der Entdecker der Saponine angesehen werden muss. Und das ungefähr mit demselben Recht, mit dem beispielsweise Sertürner als der Entdecker des Morphins gilt, obgleich man vor ihm schon wirksame Präparate hergestellt hatte, welche diesen Körper in unreinem Zustand enthielten. Als unmittelbare Vorgänger Bussys werden aber ausserdem Bucholz, Tromsdorff und Bley immer einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Saponine beanspruchen dürfen.

Während wir somit den Entdecker des ersten Saponins kennen, so sind wir bis jetzt durchaus darüber im unklaren, von wem

das Wort Saponin herrührt, obgleich es an Angaben darüber durchaus nicht fehlt. Indes sie widersprechen sich. Die Franzosen nehmen wieder für Bussy diese Ehre in Anspruch; in deutschen Schriften finden sich wieder Schrader oder Bucholz genannt. Mit welcher Bestimmtheit diese Angaben auftreten, möchte ich nur an zwei Beispielen aus der neueren Zeit zeigen, die sich aber beliebig vermehren liessen. So schreibt van Rijn (10) in seinem schönen Buch über die Glykoside: „Im Jahre 1808 erhielt J. C. C. Schrader aus der Wurzel von Saponaria officinalis ein Glykosid, dem er den Namen Saponin gab", und L. Weil (11) sagt von Bucholz: „Durch Auskochen — — erhielt er — — ein Extrakt, dessen wässrige Lösung wie Seife schäumte und das er aus diesem Grunde „Saponin" nannte." Und doch ergibt die einfache Lektüre der Arbeiten von Schrader und Bucholz, dass das Wort Saponin sich durchaus nicht darin findet. Dafür spricht, soweit Bucholz in Betracht kommt, nicht nur meine eigene Beobachtung, sondern auch eine Bemerkung von Buchner (12), der anlässlich eines Referats über die Bussysche Untersuchung feststellt, dass Bucholz nicht von Saponin, sondern nur von Extraktivstoff spricht. Leider drückt sich aber auch Buchner nicht darüber aus, von wem das Wort herrührt, sondern er sagt nur: „Der Name vegetabilischer Seifenstoff oder Saponin ist von anderen Chemikern [als Bucholz R.] gebraucht worden, um damit nicht bloss den Extraktivstoff der Saponaria, sondern überhaupt eine Gattung von Pflanzenauszügen zu bezeichnen, welche mit dem von der Saponaria im Wesentlichen Ähnlichkeit besitzt."

Offenbar wusste Buchner selbst nichts über den Ursprung des Wortes Saponin und er machte die soeben zitierte Bemerkung nur, um einer Angabe von Bussy entgegenzutreten, nach der eben Bucholz der Vater des „Saponins" sein sollte. Bussy hatte sich indes diese Angabe durchaus nicht aus den Fingern gesogen. Er nennt seine Quelle: Berzelius' Lehrbuch der Chemie. Schlägt man aber die Stelle nach, so steht auch hier (ich benützte zunächst die Wöhlersche Übersetzung) wiederum nichts davon. Berzelius (13) zitiert lediglich die Bucholzsche Untersuchung und sagt einfach am Schluss: Das schäumende Extrakt ist Saponin genannt worden. Von wem, sagt Berzelius nicht. Ich vermutete darum zunächst, dass das Wort von Berzelius selbst herrühren könne, und wandte mich deshalb um Auskunft an die Königl. Bibliothek in Stockholm, deren Direktor, dem ich auch an dieser Stelle für seine Zuvorkommenheit danke, mir nur mitteilen konnte, dass in dem schwedischen Wortlaut kein Anhaltspunkt für diese Vermutung zu finden sei und der mir des weiteren auf mein Ersuchen bestätigte, dass die Wöhlersche Übersetzung durchaus korrekt sei. Da nun Bussy ohne Zweifel

seine Angabe einer französischen Übersetzung des Berzeliusschen Lehrbuches entnommen hatte, so musste in dieser (14) die Quelle des Irrtums zu suchen sein. Das trifft in der Tat zu. Der französische Übersetzer hatte die oben zitierte Stelle aus der passiven Form in die aktive übertragen und sagt so mit Beziehung auf Bucholz: „Il a donné le nom de saponine à l'extrait mousseux.“ Ein grosser Teil der falschen Angaben ist auf diesen Übersetzungsfehler zurückzuführen. Über die positive Seite der Frage war aber auch damit wieder nichts entschieden, und ich war um so mehr erfreut, als eine Angabe von Dierbach (15) mich auf eine neue Fährte leitete. Die Stelle lautet: „Osborn will — gefunden haben, dass der Seifenstoff der Saponaria mehr als irgend ein anderer Stoff Ähnlichkeit mit dem Pikrotoxin habe, ja, er stellte ihn unter dem Namen Saponin in die Reihe der Alkaloide selbst.“ Der Aufsatz Osbornes war im Dublin Philosophical Journal erschienen, ein Auszug (vielleicht auch eine Wiedergabe) in den Annals of Philosophy. Ersteres stand mir nicht zur Verfügung, in letzterem (16) findet sich das Wort Saponin nicht, so dass ich es bezweifeln möchte, ob es Osborne überhaupt benützt hat. Allein, selbst wenn dies der Fall wäre, so wäre die Autorschaft doch nicht Osborne zuzuschreiben. Das Dublin Philosophical Journal erschien nämlich nur 1825 und 1826; das Wort Saponin trat aber, wie ich nachträglich feststellte, schon einige Jahre früher, auf und zwar in dem dritten, 1819 erschienenen Bande der ersten Auflage des Gmelinschen Handbuches der theoretischen Chemie. Dort findet sich (S. 1325) Saponin als Kapitelüberschrift, und ausserdem folgender Satz: „Von Pfaff, als kratzender Extraktivstoff, von Bucholz als Senegin mit dem eigentlichen Senegin — — — vereinigt.“ Das erste Senegin ist jedenfalls ein Druckfehler und ist durch Saponin zu ersetzen. Als Literaturangaben finden sich bei Gmelin unter Saponin nur die Untersuchungen von Schrader und Bucholz genannt, in denen aber, wie bereits erwähnt, nichts von Saponin zu finden ist. Das Resultat der Nachforschung ist also auch hier wieder ein negatives, und so bleibt die Vermutung übrig, dass Gmelin selbst das Wort Saponin geprägt hat. Zugunsten dieser Vermutung spricht manches, u. a. der Umstand, dass man „Saponin“ in den chemischen und pharmazeutischen Zeitschriften erst vom Jahre 1832 an findet, während es in mehreren Lehrbüchern der zwanziger Jahre vorkommt. Weniger wahrscheinlich, aber doch ins Auge zu fassen sind zwei andere Möglichkeiten:

1. Der Aufsatz von Bucholz existiert noch in einer zweiten Fassung, in der das Wort Saponin vorkommt.

2. Das principe savonneux der Braconnotschen Abhandlung von 1817 ist von irgend jemand in einem Referate mit Saponin übersetzt worden.

Falls sich aber nichts finden lässt, das zugunsten dieser Möglichkeiten entscheiden lässt, dann dürfte nur noch Gmelin als Autor des Wortes Saponin in Frage kommen.

So muss ich mich denn mit diesem Resultate bescheiden, das zwar ein unsicheres ist, aber dadurch nur um so mehr die Schwierigkeiten zeigt, welche überwunden werden müssen, wenn man sich über den schwankenden Grund eines Wustes unrichtiger Angaben, die in Hand- und Lehrbüchern, Dissertationen und Aufsätzen zerstreut sind, auf den festen Boden der Wahrheit durcharbeiten will.

## Literatur.


1. Schrader: Gehlens Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie VIII (1809), S. 548.
2. Weil: Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung. Dissertation, Strassburg i. E. 1901, S. 9.
3. Bucholz: Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, 1811, S. 33.
4. Gehlen: Berliner Jahrbuch der Pharmacie X (1804), S. 112.
5. Pfaff: System der Materia medica II, S. 110 (1811).
6. Braconnot: Journal de Physique LXXXIV (1817), S. 267.
7. Bley: Tromsdorffs Neues Journal der Pharmazie XXIV (1832) 1, S. 95.
8. Tromsdorff: Ebenda XXIV (1832) 2, S. 22.
9. Bussy: Journal de Pharmacie XIX (1833), S. 1.
10. van Rijn, Die Glykoside (1900), S. 213.
11. l. c. 2, S. 7.
12. Buchner: Repertorium für die Pharmazie XLV (1833), S. 80.
13. Berzelius Lehrbuch der Chemie. Übersetzt von Wöhler, III (1828) 2, S. 781.
14. Berzelius Traité de Chimie. Traduit par Esslinger, VI (1832), S. 207.
15. Dierbach: Annalen der Pharmazie VII (1833), S. 85.
16. Annals of Philosophy XI (1826), S. 302.


---

## 537. Th. Peckolt-Rio: Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Eingegangen am 20. Juni 1905.

### Euphorbiaceen.

Diese in Brasilien an Gattungen und Arten so zahlreiche Familie hat bis jetzt 67 Gattungen mit 884 Arten und viele Varietäten, welche unfehlbar noch sowohl in Gattungen als Arten durch Erforschung der noch nicht bereisten Gebietsteile dieses grossen

Reiches vermehrt werden. Von dieser grossen Anzahl sind mir bis jetzt die Volksnamen von 35 Gattungen und 172 Arten bekannt, welche technisch, ökonomisch und therapeutisch benutzt werden.

Die meisten liefern einen Milchsaft, welcher die verschiedensten chemischen Bestandteile zeigt, fast stets eine elastische Substanz, den technisch wichtigen Kautschuk enthaltend, welcher besonders reichhaltig in dem Milchsafte der in der heissen Zone wachsenden Bäume ist, von welchen vorzugsweise die Gattung Hevea der grösste Lieferant, in geringerer Menge Sapium, Manihot usw.

Für Brasilien ist nächst dem den Welthandel beherrschenden Kulturprodukte Kaffee das Naturprodukt, der Kautschuk eine gleichwertige Goldquelle.

In ökonomischer Beziehung, als Nahrungslieferant Brasiliens, hat die stärkemehlreiche Mandioccarübe einiger Manihotarten dieselbe wichtige Bedeutung wie in Europa die Kartoffel.

Einige Crotonarten liefern statt Milch einen blutroten, gerbstoffreichen Saft, während Jatrophaarten einen farblosen, schleimigen, wundheilenden Saft geben, andere derselben Gattung sind zu fürchten. Fruchtschale und Blätter besitzen grosse Brennhaare, welche bei Berührung die Haut entzünden, mit grossen Schmerzen ätzen, dahingegen die Samen ein mildes essbares Öl liefern. Die Samen vieler Arten sind reich an fettem Öl, welche teils mild und essbar, teils abführend und drastisch wirken. In dem Embryo mit seinen Kotyledonen ist das ungemein giftig wirkende Toxalbumin Ricin, wahrscheinlich auch eine ähnliche Substanz in dem Embryo der Anda- und Jatrophasamen.

Die Rinden mehrerer Bäume werden teils als tonische, fieberwidrige, adstringierende und drastische. Heilmittel benutzt, einige toxisch wirkend, andere als Gerb- und Färbematerial.

Blätter und Wurzeln liefern ebenfalls eine Anzahl Heilmittel, doch mangelt von vielen die nähere Untersuchung ihrer chemischen Bestandteile und bei den meisten die Prüfung ihres therapeutischen Wertes.

Die Bäume werden als Bauholz benutzt, doch ist dieses in der Mehrzahl wenig dauerhaft.

### Amenoa guyanensis Aubl. var. genuina Müll.-Arg.

Im Staate Pará als Paó de letras vermelhas—Rotes Buchstabenholz bekannt; die indianische Benennung ist Amanôa, richtiger Amannouá.

Grosser Baum, welcher ein schön rot gezeichnetes Holz liefert, als Möbelholz sehr gesucht. Nach Dumonteil ist das spezifische Gewicht des frischen Holzes 1,032.

### Phyllanthus cladotrichus Müll.-Arg.

Auf dem Orgelgebirge im Staate Rio de Janeiro vorkommend. Volksname: Herva de pombinha da serra—Kleines Gebirgstaubenkraut. Tupyname Púcahy.

Aufrechte, strauchartige Pflanze mit dunkelroten Zweigen, ovallanzettlichen Blättern. Blüten monözisch, gelblich-rot. Kapsel sechsfächerig. Eine Infusion der trockenen Blätter dient als Diuretikum. Die frische Pflanze wird vom Volke als Fischgift benutzt, ebenso die in den Staaten Amazonas und Pará vorkommende Pflanze

### Phyllanthus piscatorum Kth.,

mit derselben Benennung wie Serjania: Tingui de peixe—Fischgift.

### Phyllanthus brasiliensis var. genuinus Müll.-Arg.

In den Nordstaaten von Amazonas bis Ceará mit der indianischen Benennung Cónabi, Cúnabi, Cúnambi, Cónawi, Cónumy vorkommend. Nach Martius soll dies Fischgift bedeuten.

Eleganter, bis 2 *m* hoher Strauch mit zweizeiligen, oberseits dunkelgrünen, unterseits bräunlichen Blättern. Blüten monözisch in blattachselständigen Knäueln. Kapsel von der Grösse eines Pfefferkorns. Die eigentümlich riechenden frischen Blätter sollen stark diuretisch, in grösserer Dosis toxisch wirken. Die Früchte werden von den Vögeln nicht gefressen. Der Präsident der Provinz Ceará, Dr. Barroso, teilte mir 1871 mit, dass die Neger dieselben zu verbrecherischen Zwecken benutzten.

### Phyllanthus graveolens Müll.-Arg.

In den Staaten vom Äquator bis zum 12.° südl. Br. bekannt als Marmeleiro de sertaõ—Wüstenquitte. 3 *m* hoher Strauch mit wohlriechenden, hellgrünen Blättern. Blüten weiss, monözisch. Kapsel klein, dreiseitig.

Die Viehzüchter der Nordstaaten schneiden das Rindfleisch in dünne, 15—30 *cm* breite Streifen; diese werden gesalzen, an der Luft getrocknet und bilden als Carne de vento—Luftfleisch eine tägliche Nahrung der dortigen Bewohner. Das trockene Fleisch wird in Lagen mit dieser Pflanze während 24 Stunden gelagert, wodurch es ein angenehmes Aroma bekommen soll. Dieses Fleisch kommt hier nach Rio nur selten; von den hiesigen Arbeitern und Pflanzern wird nur das im Staate Rio Grande do Sul bereitete Carne secca—Trockenes Fleisch als tägliche Nahrung benutzt. Es wird dort getrocknet und kommt in 1 *cm* dicken, $^1/_2$ *m* breiten und $^1/_2$ bis 1 *m* langen Stücken in den Handel.

### Phyllanthus lathyroides var. microphyllus Müll.-Arg.

In den Staaten Minas und Rio de Janeiro vorkommend mit der Benennung: Pé de pato—Entenfuss. Jährige monözische Pflanze mit kleinen, länglichen Blättern. Blüten grünlich-gelb. Kapsel rundlich, stumpf-dreiseitig.

Bei habitueller Verstopfung eine Infusion von 30 *g* trockener Blätter zu 500 *g* Kolatur, morgens und abends eine Tasse; bei Gelbsucht zweistündlich einen Esslöffel. Vom Volke wird sie gerühmt als hilfreich bei Diabetes mellitus: die frische fruchttragende Pflanze mit der doppelten Quantität Wasser gestossen, ausgepresst und dreimal täglich ein Kelchglas voll genommen. Ich gab einem 42jährigen Pflanzer das Mittel; nach viertägigem Gebrauch ergab der Urin keine Zuckerreaktion, nachdem zwei Tage ohne Arznei, zeigte sich wieder Zuckerreaktion; da ich toxische Wirkung befürchtete, wurde der Versuch nicht fortgesetzt.

### Phyllanthus niruri var. genuinus Müll.-Arg.

In allen tropischen Staaten bekannt als: Herva de pombinha—Täubchenkraut, Quebra pedras — Blasensteinbrecher. Wächst hier als Unkraut an den Wegen und Gärten.

Jährige monözische, zierliche Pflanze von 10—30 *cm* Höhe. Blätter stiellos, zweizeilig, fiederblattähnlich, mit 5 bis 12 Reihen, endend mit einem kleinen Endblättchen, kahl, verkehrt-eiförmig, die unteren 8—10 *mm* lang, 7—9 *mm* breit, jede Zeile kleiner werdend, die oberen 2—5 *mm* lang, 1—3 *mm* breit. Die sehr kleinen Blüten weissgrünlich in den Blattachseln, die männlichen paarig, mit seidenfadendickem, 2—5 *mm* langem Blumenstiel; die weiblichen einzeln, festsitzend. Kapsel rund, 2 *mm* Durchmesser, dreiklappig, mit dunkelbraunen Samen.

Die Wurzel ist vielfach geästet, von der Dicke einer Taubenfederspule, braunrötlich, im Durchschnitt weiss, mit vielen hellbräunlichen Fasern. Sie ist geruchlos und von styptisch-bitterem Geschmack. Als Diuretikum dient ein Dekokt von 10 *g* zu 150 *g* Kolatur, esslöffelweise genommen. Die Pflanzer benutzen es als Getränk bei Wechselfieber.

Die Blätter sind beim Volke ein geschätztes Heilmittel und verdienten therapeutisch geprüft zu werden als energisch wirkendes Diuretikum, ferner bei Kolik, Menstruationsstörungen, Nieren- und Blasenkrankheiten, soll Harnsteine zerkleinern; in grosser Dosis genommen sollen sie abortiv und toxisch wirken. Diese Pflanze wird ebenfalls wie die vorhergehende bei Diabetes mellitus angewandt.

Die frische Pflanze mit einem Esslöffel Kochsalz gestossen dient

als Umschlag bei trockenen, stark juckenden Ekzemen. Dr. Ainsle berichtet, dass die Infusion mit Sem. foen. graeci wirksam sei bei Dysenterie. Dr. A. J. Amado hat die Tinktur in der Dosis von 8 *g* wirksam bei veralteten Intermittens gefunden. Dr. W. G. Boorsma vermutet, dass der hohe Kaligehalt der Pflanze die Ursache der diuretischen Wirkung sei. Nach „Jahresber. der Pharmacie" von Dr. H. Beckurts, 1891, S. 86, fand W. M. Ottow einen kristallinischen Bitterstoff-Phyllanthin $C_{89}H_{87}O_8$, welcher giftig wirken soll. Mir gelang es nicht, den Bitterstoff kristallinisch zu erhalten, nur amorph.

Frische Blätter verlieren Wasser 72,857 pCt., liefern Asche 6,428 pCt.

Die organische bittere Substanz, 0,05 pCt., wurde erhalten aus dem ätherischen Extrakte, welches mit heissem angesäuerten Wasser erschöpft, die alkalisch gemachte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, nach Verdunstung eine gelbliche Masse ergab; durch wiederholtes Lösen und Ausschütteln, verdunstet, über Chlorkalzium getrocknet entsteht nun eine zu weissem Pulver zerreibbare Masse, geruchlos. Ich hatte nur eine Spur davon gekostet; dasselbe schmeckte beissend bitter und trotz wiederholten Ausspülens mit verdünntem Essig usw. hatte ich noch längere Zeit leichten Schwindel. Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Pulver und erkaltet zu einer transparenten, nichtkristallinischen Masse, weiter erhitzt verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Löslich in Chloroform, Äther, Essigäther, Methylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser; aus letzterer Lösung wird es nach einiger Zeit durch Ammoniak gefällt. Mit Goldchlorid, Jodjodkalium, Mayers Reagens und Pikrinsäure Fällung; mit Tanninlösung keine Reaktion.

Zu erwähnen sind noch folgende Substanzen der frischen Blätter:

Fett 1,05 pCt., bei + 25° C. Schmalzkonsistenz, geruchlos, von unangenehmem Geschmack.

Harzsäure 1,3 pCt., Terpentinkonsistenz, von ekelerregendem, etwas beissendem Nachgeschmack, geruchlos, doch beim Erhitzen einen eigentümlichen Geruch verbreitend; verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Löslich in Chloroform, Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Alkalien.

Gerbsäure 0,46 pCt., mit Eisensalzen dunkelbraune Färbung.

Zu gleichen Heilzwecken, doch nicht so geschätzt, werden:

### Phyllanthus diffusus Müll.-Arg.

in den Staaten vom Äquator bis zur Tropengrenze, bekannt als Herva de pombinha miuda—Kleines Täubchenkraut.

Phyllanthus acutifolius Spreng.

in den Staaten Espirito Santo, Minas und Rio de Janeiro, bekannt als Herva de pombinha grande—Grosses Täubchenkraut.

Phyllanthus distichus Müll -Arg.

in den Staaten Bahia und Minas. Volksname: Coquinho—Kleine Palme. Die Blätter dieser schönen Pflanze haben beim Volke auch noch den Ruf als heilkräftig bei Hämorrhagien, eine Infusion von 10 *g* zu 150 *g* Kolatur, stündlich einen Esslöffel voll genommen.

Phyllanthus nobilis var. brasiliensis Müll.-Arg.

In den Staaten Alagoas und Piauhy bekannt als Púcahy und Mundahú; in Minas und Rio de Janeiro Carrapateiro do mato—Wilder Rizinusbaum benannt.

Kleiner Baum mit länglich-elliptischen, kurzgespitzten Blättern. Blüten monözisch, grünlich. Kapsel 6 *mm* lang, 8 *mm* breit. Samen wie Rizinussamen gezeichnet, nur bedeutend kleiner, gelten als Drastikum. Die Kohle des Holzes dient zur Bereitung von Sprengpulver.

Phyllanthus grandifolius Müll.-Arg.
und Phyllanthus speciosus Jacq.

werden hier in den Gärten als Zierpflanzen kultiviert.

Hieronyma alchorneoides Fr. Allem.

In den Staaten Amazonas, Alagoas, Ceará, Minas und Rio de Janeiro vorkommend. Die richtige Benennung ist der Tupyname: Urúcú-rana—Falscher Orlean, zufolge der Farbenähnlichkeit des Holzes mit dem Farbstoffe. Die Portugiesen haben den Namen korrumpiert in Uricana, Licurana und Aricurana.

Diözische Bäume von 13—20 *m* Höhe, öfters 3—4 *m* Umfang, mit brauner, dicker, rissiger, milchreicher Rinde und langgestielten grossen, breit-elliptischen, kurz zugespitzten, an der Basis abgerundeten Blättern. Blüten klein, Steinfrucht, zweisamig, mit saftreichem, violettrotem Mesokarp. Samen braun, von der Grösse eines kleinen Pfefferkorns.

Die Rinde der dicken Zweige wird als Abführmittel benutzt. Ein gehäufter Esslöffel voll der gestossenen Rinde mit zwei Tassen Wasser zu einer Tasse eingekocht, auf einmal genommen, soll mehrmalige, schmerzlose Stuhlgänge bewirken. Das Pulver der Samen dient als Diuretikum bei Wassersucht, einen Teelöffel voll dreimal täglich genommen. Das Holz ist ein vorzügliches, dauerhaftes Bauholz, zur Zeit des portugiesischen Besitzes gehörte es zu den sogenannten Madeiras de ley (Regierungshölzer); auch gesucht zu

Möbeln. Dasselbe ist je nach Standort und Geschlecht gelbrötlich, rosarot, rot, der Splint mehr oder weniger hell- bis dunkelviolettrot.

Die Holzfäller bezeichnen den Baum, welcher keine Früchte liefert, als Urúcúrana macho—Männlicher U., doch häufiger als Urúcúrana parda—Brauner U. (dieser liefert bräunliches bis gelbrötliches Holz), den fruchttragenden Baum als Urúcúrana femea—Weiblicher U., häufiger Urúcúrana rosa—Rosarote U. und Urúcúrana vermelha—Rote U. Nach Dr. Saldanha spez. Gew. 0,851.

Von den Samen konnte ich zur Reife 250 *g* sammeln, welche ich untersuchte. Die Rinde, welche leicht zu erlangen war, liess ich für spätere Zeit, was leider durch meinen Umzug nach Rio nicht realisiert wurde.

Die reifen Samen sind geruchlos, schmecken styptisch-beissend, im Schlunde ein unangenehmes Gefühl verursachend. Sie verlieren Wasser 8,5 pCt. und geben Asche 6,666 pCt., welche 22,46 pCt. schwefelsaures Kali enthält.

Ich erhielt folgende Substanzen: Kautschuk 0,045 pCt., Urucurinsäure 0,29 pCt. Erhalten aus dem Petroleumätherauszuge des Samenpulvers, nach spontaner Verdunstung, kristallisierte in kristallinischen kleinen Körnern vereinigte Krusten, von fettem Öle befreit, mit Fliesspapier ohne Wärme getrocknet, durch Lösen in siedendem Alkohol 0,815 gereinigt. Farblos, geruch- und geschmacklos. Auf Platinblech erhitzt schmilzt und verbrennt es mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Schwefelsäure löst mit rötlicher Farbe; durch Wasser milchige Trübung, erst nach längerer Zeit bildet sich auf der Oberfläche eine schneeweisse, fettähnliche Masse. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Verseifung. Unlöslich in Wasser und kaltem absoluten Alkohol; löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther, siedendem Methylalkohol und Alkohol bis 0,830, beim Erkalten sich wieder kristallinisch ausscheidend. Diese Säure zeigt in ihren Reaktionen viel Analoges mit der aus den Früchten von Picramnia camboita Engl. erhaltenen Tarixinsäure (Chem. Ztg. 1893, 17, Nr. 49 und 100).

Urucurin? 0,005 pCt. Der mit Petroläther und Benzol erschöpfte Samenrückstand mit heissem Alkohol extrahiert, das Extrakt mit heissem Wasser und wenig Essigsäure aufgenommen, die Lösung mit Bleiazetatlösung versetzt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit entbleit, zur Sirupskonsistenz abgedampft, mit absolutem Alkohol geschüttelt, die alkoholische Lösung destilliert, bis der Alkoholgeruch verschwunden, mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, die Lösung spontan verdunstet, ergab ein mit Kristallen bemerkbares Extrakt. Durch wiederholtes Lösen in angesäuertem und alkalisch gemachtem Wasser und Ausschüttelung mit Äther erhielt ich haarförmige Kri-

stalle, geruchlos und von beissend bitterem Geschmack. Erhitzt schmelzen und verflüchtigen sie sich ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure gelbrötliche Lösung, Wasser zugefügt wird sie farblos und transparent. Mit Fröhdes Reagens gelbliche Färbung. Unlöslich in Petroläther, Benzol und Wasser. Löslich in Chloroform, Äther, Methylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Mayers Reagens und Tanninlösung Niederschläge.

Fettes Öl 0,68 pCt., weissgelblich, dickflüssig, mild schmeckend. Mit Schwefelsäure dunkelkastanienbraune, mit Salpetersäure rotbräunliche Färbung.

α-Harzsäure 3,543 pCt., dunkelbraun, von dicker Terpentinkonsistenz, sehr unangenehmem Nachgeschmack, eigentümlichem, annähernd Negerschweissgeruch, verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Löslich in Chloroform, Äther, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak. Mit Schwefelsäure dunkelrote Lösung.

β-Harzsäure 3,314 pCt., festes, dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Harz.

Gallussäure, krist., 0,285 pCt.

Gerbsäure 0,8 pCt., mit Eisenoxydulsalzen schwarze Färbung.

Stärkemehl 3,82 pCt.

### Piranhea trifoliata Baill.

Im Staate Amazonas mit der indianischen Benennung Piranhaúba—Fischbaum vorkommend.

Die zu einem Besen gebundenen Zweige dieses Baumes werden von den Indianern als Fischgift benutzt.

### Croton caryophyllus Bth.

Im Staate Amazonas bekannt als Quebra facas—Messerbrecher.

Schlanker, bis 7 *m* hoher Baum, mit grossen, lanzettlich-elliptischen Blättern, welche gerieben von angenehmem, nelkenähnlichem Geruch sind. Eine Infusion dient als Antirheumatikum und Antisyphilitikum. Das weisse Holz ist steinhart, kaum schneidbar, deshalb die Benennung.

### Croton vulnerarius Baill.

Im Staate S. Paulo vorkommend, heisst: Capixingui, Tapixingui, Capixingui do tropeiro—Wundmittel des Lasttruppenführers; ein korrumpiertes Tupywort.

Das Dekokt der Rinde dieses Baumes ist sehr geschätzt als Heilmittel aller frischen Wunden, besonders bei Druckwunden der Last- und Reittiere, als Waschung und Kompressen.

### Croton echinocarpus Müll.-Arg.

In den Staaten Minas und Rio de Janeiro, häufig in Cantagallo

auf sterilem Boden wachsend; bekannt als Sangue de drago—Drachenblut, Paó de sangue—Blutbaum. Die indianische Benennung ist Tuguy-iba—Blutbaum.

Diözischer Baum von 5—8 *m* Höhe, mit grossen behaarten, dreikantig-ovalen, lang zugespitzten, an der Basis abgerundeten, fast herzförmigen Blättern. Die neueren Blätter sind oberseits lebhaft rostfarben, unterseits silberfarben-filzig; die älteren Blätter sind olivengrau, unterseits graurötlich befilzt. Die grosse endständige, reichblütige Ähre mit weissgelblichen Blüten. Kapsel von Haselnussgrösse. Im Jahre 1859 sandte ich an Prof. Dr. von Martius Frucht- und Blütenexemplare. Derselbe teilte mir mit, dass er dieselbe Croton erythrema benannt habe. In der später erschienenen Flora Brasiliensis wurde diese Herbariumnummer 106 als Croton echinocarpus beschrieben.

In den tropischen kalten Monaten Juni bis Ende August wird der Baum blattlos; in dieser Zeit liefert er, besonders kurz vor Erscheinen der neuen Blätter, durch Einschnitte in die Rinde einen blutroten Saft, welcher vom Volke nur zufolge der Farbe Sangue de drago benannt wird, doch in betreff der chemischen Bestandteile ganz verschieden von dem offizinellen, harzhaltigen Drachenblute, vielmehr eine kinoähnliche Substanz ist.

In dem Archiv der Pharmacie, Zweite Reihe, Bd. CVIII, S. 142, 1861 publizierte ich die Untersuchung des Saftes und 1862, Bd. CXII, S. 48 die der Rinde, wo das Nähere zu ersehen ist. Durch später ausgeführte Untersuchungen habe ich noch folgendes zuzufügen:

Der frische Saft hat ein spez. Gew. + 25° C. = 1,160; er enthielt: Wasser 79,606, Harz 0,125, Roten Farbstoff 1,25, Gerbsäure 13,28, Gallussäure 0,248, Glukose, Schleim 5,1, Asche 1,285 pCt.

Das sehr geringe Harz ist geruch- und geschmacklos, beim Erhitzen schmilzt es mit benzoeähnlichem Geruch, verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Löslich in Chloroform, Äther und Alkohol.

Im Jahre 1860 erhielt ich in Cantagallo einen Dampfdestillierapparat, um grössere Portionen von Vegetabilien zu destillieren. 25 *kg* der frischen gestossenen Rinde lieferten damit ätherisches Öl 125,5 *g* = 0,502 pCt. Spez. Gew. + 23° C. = 0,942. Dasselbe hat beim Destillieren eine gelbliche Farbe, doch nach einigen Minuten in der Florentiner Flasche schon von lebhaft grüner Farbe. Der Geruch ist penetrant aromatisch, etwas ähnlich einer Mischung von Cascaril- und Cajeputöl, von gewürzhaftem, scharfbrennendem Geschmack. Reaktion neutral. Mit Natrium keine Reaktion. Jod entfärbt sogleich das Öl, wird gelblich, dann ohne bemerkbare Temperaturerhöhung langsame Lösung; aus der dunkelbraunen Lösung

scheidet sich nach einiger Zeit eine gleichfarbige harzartige Substanz aus.

Mit Schwefelsäure erhält man rotbraune Färbung, dann wird dunkelrotbraun verharzt.

Salpetersäure gibt erst nach zwei Stunden dunkelbraune Färbung; erwärmt wurde die Mischung mit einem knallähnlichen Geräusch aus dem Reagensglase geschleudert; in einer geräumigen Abdampfschale erhitzt war ebenfalls sehr stürmische Reaktion; sogleich vom Dampfapparate entfernt, dauerte das Sieden mit Gasentwicklung noch längere Zeit. Nach Beendigung der Reaktion bildet das Öl auf der Oberfläche der tief gelbgefärbten Säure eine poröse Masse, gewaschen ein gelbbraunes, klebendes Harz, von unangenehmem, skatolähnlichem Geruch.

Rauchende Salpetersäure reagiert ohne Erwärmung ebenso stürmisch, doch ist das gewaschene Harz goldgelb.

Mit schwefelsaurer Chlorkaliumlösung erhält man sogleich dunkelbraune Färbung; in der Retorte erhitzt, bildet es eine geleeartige Masse, destilliert eine sauer reagierende farblose Flüssigkeit von stark aromatischem, angenehmem Geruch.

Charakteristisch ist die Reaktion mit Salzsäure. 20 Tropfen Öl mit 80 Tropfen Salzsäure 1,16 p. sp. geschüttelt, wird das grüne Öl gelblich, die Säure karmesinrot, nach 12 Stunden dunkelrot, das Öl schwarzbraun. Erhitzt wird die Säure fleischfarben, das Öl umbrabraun, dickflüssig, von stechend-brenzlichem Geruch. Wird die Mischung einige Minuten gekocht, so wird die Säure farblos, das getrennte dickflüssige Öl braun, von steinkohlenteerähnlichem Geruch.

Alkoholische Lösung von Kaliumhydrat löst nur geringe Menge; das auf der Oberfläche befindliche Öl ist gelblich.

In eine spirituöse Lösung des Öles Ammoniakgas geleitet, wurde die grünliche Lösung sogleich entfärbt; unter einer Glasglocke über Chlorkalzium schieden sich nach einiger Zeit gelbliche Öltropfen aus, dieselben getrennt, in wenig Alkohol gelöst, ergaben mit einigen Tropfen Salzsäure ein lebhaft karmesinrotes Präzipitat.

Das ätherische Öl ist in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis löslich. Alkohol 0,830 erfordert 16 Teile. Dieses Öl befindet sich auch in der Sammlung des Allgem. Österr. Apotheker-Vereins.

Über die vielfache arzneiliche Benutzung des Saftes und der Rinde siehe Archiv der Pharmacie.

Denselben Volksnamen und gleiche Benutzung haben noch folgende:

Croton salutaris Casaretto.

Baum, in den Staaten Minas und Rio de Janeiro wachsend.

Croton floribundus Spreng.

Baum, in den Staaten Matto Grosso, wo er Zaragua benannt wird, Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro wachsend; heisst auch Capixingui und Tapixingui de sangue.

Beide liefern reichlich Blutsaft und sind ebenso geschätzt als Croton echinocarpus.

Croton celtifolius Baill.

Auf den Gebirgen der Staaten Minas und S. Paulo vorkommend.

Croton oxyphyllus Müll.-Arg.

Baum, im Staate Rio de Janeiro vorkommend.

Croton macrobothrys Baill.

Baum, auf dem Orgelgebirge im Staate Rio de Janeiro vorkommend, heisst auch Sangue de drago da serra—Gebirgs-D.

Croton piptocalyx Müll.-Arg.

In den Staaten Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro vorkommend, wird noch benannt: Sangue de drago de folha larga—Breitblätteriger D.

Croton Paulinianus Müll.-Arg.

Im Staate S. Paulo vorkommend.

Croton hecatonandrus Müll.-Arg.

Auf dem Itatiaiagebirge im Staate Minas vorkommend.

Croton gracilipes Baill. var. genuinus Müll.-Arg.

Kriechender, saftarmer Strauch, in den Staaten Matto Grosso, Minas und Rio de Janeiro vorkommend, heisst auch Sangue de drago rasteiro—Kriechender D.

Croton migrans Casaretto.

In den Staaten Minas und Rio de Janeiro vorkommend, auch Sangue de drago miudo—Kleiner D. benannt.

Als geschätztes Wundmittel wird die Rinde, wie Croton vulnerarius, der drei folgenden Arten benutzt:

Croton cajucara Benth.

Strauch im Staate Pará mit der indianischen Benennung Cajucará.

Croton organensis Baill.

Baum, in den Staaten Bahia, Espirito Santo und Rio de Janeiro vorkommend, bekannt als Capixingui da serra—Gebirgs-C.

Croton palanostigma Klotzsch.

In den Staaten Maranhaõ, Amazonas und Pará vorkommend mit der Benennung Mondé und Mundé—Schlinge. Von dieser wird auch

die Wurzelrinde als Wundmittel benutzt; der dauerhafte feste Bast zu Stricken und Schlingen.

Croton urucurana Baill. var. genuinus Müll.-Arg.

In den Staaten Alagoas, Bahia und Matto Grosso bekannt als Urucúrána mirim—Kleiner, falscher Orlean; in S. Paulo und Rio de Janeiro wird er Sangue de drago benannt.

Bis 10 *m* hoher Baum, mit grossen, länglich-ovalen Blättern, oberseits rötlichbraun, unterseits weisslich befilzt. Der untere Teil der Blütentraube ist zweigeschlechtlich; die Kapsel klein, mit dunkelbleigrauem Samen.

Liefert reichlich Blutsaft, welcher wie Croton echinocarpus benutzt wird, ebenso die Rinde. Die ölreichen Samen gepulvert, wirken in der Dosis eines Teelöffels als Abführmittel. Die Wurzelrinde soll ebenfalls abführend wirken.

Das weisse Holz dient zu Bauten, ist aber nicht dauerhaft.

Croton Alagoensis Müll.-Arg.

Baum, im Staate Alagoas vorkommend. Volksnamen: Canella do mato—Wilder Zimt und Crista de perú—Truthahnkamm.

Die ölreichen Samen dienen wie vorhergehende als Abführmittel, das Dekokt der Rinde als Wundmittel, die Kohle des leichten, weissen Holzes zur Bereitung von Sprengpulver.

Croton micans var. argyroglosum Müll.-Arg.

Im Staate Bahia mit der Benennung Catingueira brava—Wilder Stinkbaum vorkommend. Die unangenehm riechenden, unterseits silberfarbenen Blätter benutzt man zu Bähungen und Bädern bei Rheumatismus und Geschwülsten.

Croton adipatus Kunth.

Im Staate Amazonas mit den Benennungen Ullucina und Herva ullicina vorkommend. Die Rinde des Bäumchens besitzt einen aromatischen, cascarillähnlichen Geruch; das Dekokt derselben wird bei Diarrhöe benutzt. Bei Verwundung der Rinde entquillt sparsam ein balsamisch-harziger Saft, als Balsamo de Ullucina bei den Kautschuksammlern ein hochgeschätzter Wundbalsam. Ebenso der im Staate Amazonas vorkommende Strauch Croton thurifer Kth.

Croton asperrimus Benth.

In den Staaten Maranhaõ, Pará und Amazonas Aguari-bay benannt. Die Infusion der Wurzelrinde bei Wechselfieber.

Croton catinganus Müll.-Arg.

Strauch, in den Catingawäldern des Staates Bahia vorkommend.

Volksname: Pécoso. Die Infusion der Blätter, 15 *g* zu 500 *g* Kolatur, stündlich ein Kelchglas voll als Antiperiodikum. Die gepulverten Blätter dienen als Ersatz des Insektenpulvers; nach Martius die Wurzelrinde als Antisyphilitikum.

### Croton compressus Lam.

Auf gebirgigem, trockenem Boden des Staates Rio de Janeiro vorkommend mit dem Volksnamen Ballieria.

Strauch mit runden, hellbraunen Ästen, locker befilzten Ästchen, grossen, ganzrandigen, länglich-ovalen, spitzen, an der Basis abgerundeten, fast herzförmigen Blättern. Die Blätter dienen als Stomachikum, Sudorifikum und Antispasmodikum sowie zu aromatischen Bädern und Bähungen. Die Wurzel als Abführungsmittel.

Die frischen Blätter schmecken unangenehm, beissend gewürzhaft, sind geruchlos, gerieben von angenehmem, aromatischem Geruch. Es gelang mir nicht, ein kristallinisches, organisches Produkt zu erhalten. Ich fand:

Wasser 64,0 pCt., Asche 5,0 pCt.

Wachsartige Substanz 0,327 pCt.

Ätherisches Öl 0,046 pCt., von brennend beissendem Geschmack und angenehmem Geruch.

Fettes Öl 0,792 pCt., grün, transparent, dickflüssig, von angenehmem, annähernd origanumähnlichem Geruch und unangenehmem, kratzendem Geschmack; ist auch in kaltem, absolutem Alkohol löslich.

Harz 0,11 pCt., Terpentinkonsistenz, von sehr unangenehmem, lange anhaltendem Nachgeschmack; geruchlos, verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Löslich in Chloroform, Äther und absolutem Alkohol.

Harzsäure 0,596 pCt., fest, von unangenehmem Nachgeschmack, geruchlos, verbrennt mit lebhafter Flamme und tränenreizendem Rauche, Aschenspuren hinterlassend.

Gerbsäure wurde nicht gefunden.

### Croton campestris var. genuinus Müll.-Arg.

Auf den Steppengebieten der Staaten Alagoas, Bahia, Pernambuco, Minas und S. Paulo vorkommend, bekannt als: Azongue dos pobres—Quecksilber der Armen, Velame branco do campo—Weisse Steppenvelame, am häufigsten nur Velame do campo.

Kleiner Strauch mit gelbbraun behaarten Ästen. Blätter verkehrt-eiförmig, am oberen Teile kerbig-feingesägt, beiderseits rotgelb-weisslich befilzt. Blütentraube monözisch. Kapsel gelbzottig bekleidet, 7 *mm* lang.

Die Pflanze ist ein hochgeschätztes Heilmittel. Die Blätter

dienen als Diaphoretikum und Diuretikum bei Menstruationsstörungen und Blasenkatarrh. 30 *g* zu 400 *g* Infusion als blutreinigendes Getränk. Die Wurzel im Dekokt von 30 *g* zu 480 *g* Kolatur esslöffel- bis kelchglasweise bei sekundärer Syphilis, Flechten, syphilitischem Rheumatismus und Lymphatitis. Bei syphilitischen Geschwüren auch äusserlich ein Dekokt von 30 *g* zu 120 *g* Kolatur. Bei Orchitis gonorrhoica drei- bis viermal täglich heisse Bäder und Umschläge eines Dekoktes von 100 *g* zu 1 *l* Kolatur. Als Febrifugum 0,5 *g* Wurzelpulver zweistündlich in der fieberfreien Zeit genommen, grössere Dosen verursachen Erbrechen.

Die Wurzeln, welche ich auf einer Reise im Staate S. Paulo sammelte, sind rübenartig, 10—16 *cm* lang, oben 2—3 *cm* im Durchmesser, spitz endend. Der Rindenkörper ist fahlbraun, innen weissgelblich, oben 9 *mm* dick, unten 3 *mm*, geruchlos, von eigentümlichem, bitter-süsslichem, schwach gewürzhaftem Geschmack. Der Holzkörper ist weiss, sehr zähe, geruch- und geschmacklos.

Ich fand eine organische, kristallinische Substanz, welche ich vorläufig als Velamin bezeichnete, 0,21 pCt. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des spirituösen Extraktes mit Natriumhydrat alkalisch gemacht, mit Äther 2 und Chloroform 1 wiederholt ausgeschüttelt, spontan verdunstet, ergab Kristalle, welche gereinigt feine, haarförmige Kristalle bildeten, geruchlos, von bitterem, schwach beissendem Geschmack; nur eine Spur davon verursachte mir einen länger anhaltenden Schwindel.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt und verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure erhält man rötlichbraune Färbung, die Säure rosa, dann gelbe transparente Lösung; wird ein Kristallsplitter Bichromatkalium zugefügt, so bildet sich um den Kristall eine dunkelblaue Zone, welche nach einiger Zeit braun wird. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, absolutem Alkohol, aus den drei letzteren Lösungen verdunstet es als kristallinisches Pulver; in Alkohol 0,830 durch Sieden löslich, beim Erkalten sich wieder ausscheidend. Leicht löslich in angesäuertem Wasser; aus dieser Lösung wird es durch Ammoniak nicht gefällt, doch nach einiger Zeit durch Natron- oder Kalilauge.

Die Lösung gibt mit Platinchlorid, Jodjodkalium und Tanninlösung keine Reaktion. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Schlagdenhauffen und Sonnenschein Präzipitate; die Flüssigkeit des letzten Reagens ist hellblau gefärbt.

Kautschuk 0,1 pCt.

Harz 0,2 pCt., Terpentinkonsistenz, gelblich, transparent, von unangenehmem, kratzendem Nachgeschmack und schwachem Harz-

geruch; verbrennt mit lebhafter Flamme und tränenreizendem Rauche ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure Schwärzung, wird fest, die Säure hellbraun. Mit rauchender Salpetersäure geringe Reaktion, nach einiger Zeit das Harz getrennt, gewaschen, ist sie gelbbräunlich, fadenziehend; die Säure mit Wasser bleibt transparent, bläulich schillernd, ähnlich einer Chininsulfatlösung.

Löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther und absolutem Alkohol.

α-Harzsäure 0,675 pCt., hellbräunlich, transparent, von gering beissendem Nachgeschmack, geruchlos, doch beim Erhitzen schmilzt sie mit starkem, eigentümlichem Geruch, verbrennt mit lebhafter Flamme und tränenreizendem Rauch ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure rotbraune Lösung. Löslich in Chloroform, Äther, Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak.

β-Harzsäure 1,815 pCt., hellbräunlich, pulverisierbar, geruch- und geschmacklos, nur löslich in Azeton, Eisessigsäure, Methylalkohol, Alkohol und Alkalien.

Die Pflanze enthält 14,975 pCt. Extraktivstoff von sehr unangenehmem, ekelerregendem Geschmack. Gerbsäure wurde nicht gefunden. Die lufttrockene Wurzel enthält: Wasser 2,5 pCt., Asche 6,25 pCt.

Die Varietät nigricans Baill.

wird Velame preta do campo—Schwarze Steppenvelame benannt. Die Wurzel wird zu gleichen Heilzwecken benutzt.

### Croton Velame Müll.-Arg.

Im Staate Minas, auch ausser dem Steppengebiet vorkommend; wird Velame branco—Weisse V., gewöhnlich nur Velame benannt. Soll dieselben arzneilichen Wirkungen wie vorhergehende besitzen, doch nur benutzt, wenn diese nicht zu erlangen.

### Croton antisyphilicus Mart.

Mit vielen Varietäten, welche vorzugsweise in den Steppengebieten der Staaten Minas, S. Paulo und Matto Grosso heimisch sind; je nach dem Distrikt mit verschiedenen Volksbenennungen: Velame de S. Paulo—, Velame de cheiro—Riechende V., Curaleiro—Viehstall-V. (gedeiht üppig in der Nähe der Stallungen), Curadeira—Quacksalberpflanze, Herva mular—Leistenbeulenkraut, Alcanforeira—Kampferpflanze, Pé de perdiz—Rebhuhnfuss; die drei letzteren Benennungen sind am häufigsten.

Von allen Varietäten ist var. genuinus Müll.-Arg. am meisten geschätzt.

Aufrechte, bis $^1/_3$ *m* hohe Pflanze mit länglich-ovalen oder ellip-

tischen, gesägten, sternförmig gruppierten Haaren bekleideten Blättern. Der traubige, monözische Blütenstand mit kleinen weissen Blüten. Kapsel klein und rund.

Die Blätter und Wurzeln besitzen einen aromatischen, etwas kampferähnlichen Geruch. Martius (in seiner Reise) rühmt diese Pflanze als ungemein wirksames Heilmittel, die Infusion der Blätter als reizend auf das Nervensystem sowie auf alle Absonderungen. Ein Kataplasma der frischen gestossenen Blätter auf Bubonen und anderen Drüsengeschwülsten tut schnelle Wirkung. Die Steppenbewohner benutzen die harzig-aromatischen Blätter als schweiss- und harntreibendes Getränk. Infusion 4 *g* zu 180 *g* Kolatur. Bei Schlangenbiss während der Feldarbeit wird die Bisswunde unterbunden und die Blätter bis zur Ankunft im Hause gekaut, dann die stets vorrätige Tinktur der frischen Blätter, aus gleichen Teilen Alkohol und Blättern bestehend, alle 10 Minuten, bei Besserung viertel-, dann halbstündlich 10 Tropfen mit einem bis zwei Esslöffeln Zuckerbranntwein gegeben. Auf die Bisswunde kommt ein oft erneuerter Umschlag der gestossenen Blätter.

Prof. Dr. Caminhôa bemerkt in seiner „These" Plantas toxicas do Brasil 1871, S. 86, dass die Blätter bei Schweinen, welche dieselben fressen, toxisch wirken.

Die Wurzel gilt als hochgeschätztes Antisyphilitikum: Bubonen, syphilitische Hautausschläge und Wunden, Rheumatismus syphilitikus und gonorhoikus, Merkurialismus usw. Offizinelle Dosis: Die Infusion von 20—30 *g* zu 1 *l* Kolatur, dreimal täglich ein Kelchglas. Tinktur (1 : 4) 10 *g* steigend bis 15 *g* per Tag, in drei Gaben geteilt. Extractum spirituosum 0,2 in drei Dosen per Tag, steigend bis 3 *g* per Tag.

### Croton lobatus var. Manihot Müll.-Arg.

In den Staaten Minas, S. Paulo, Goyaz und Rio de Janeiro vorkommend. Volksname: Catinga de Bode—Bocksgeruch. (Mehrere stark riechende Pflanzen verschiedener Familien haben diese Benennung.)

Pflanze von $^1/_2$—$1^1/_2$ *m* Höhe. Blätter fünf- bis dreiteilig, Lappen lanzettlich, lang zugespitzt, dunkelgrün. Die Benennung Manihot hat sie vermutlich zufolge der Blattähnlichkeit. Die Wurzeln sind dünn, faserig und werden nicht benutzt. Die frischen Blätter riechen stark, unangenehm, negerschweissähnlich; getrocknet werden sie geruchlos. Sie sollen diuretisch wirken, eine konzentrierte Infusion zu heissen Bädern bei Orchitis.

Im Jahre 1860 destillierte ich 10 *kg* frische Blätter; dieselben lieferten 0,868 *g* = 0,008 pCt. ätherisches Öl, gelblich, dünnflüssig,

von scharf brennendem Geschmack und eigentümlichem, doch nicht unangenehmem Geruch.

### Julocroton triqueter var. genuinus Müll.-Arg.

In den Staaten Alagoas, Espirito Santo, Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro vorkommend. Volksnamen: Velame do mato, Velame bravo—Wilder V. Die frischen, gestossenen Blätter dienen als Umschlag zur Reinigung stark eiternder Wunden; das Dekokt als Waschung juckender Flechten.

### Julocroton fuscescens Baill.

In den Staaten Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro vorkommend, hier auf nicht mehr kultivierten Ländereien, oft grosse Flächen dicht bewachsend, heisst: Velame branco do mato—Wilder weisser V., Velame do purga—Purgier-V., Velame cabelluda—Haariger V.

Ein in allen Teilen dicht befilzter, bis 2 *m* hoher Strauch, mit gesägten, länglich herzförmigen, lang zugespitzten Blättern, oberseits dunkelgrau, weichhaarig, unterseits dicht grauweisslich befilzt. Blütenstand walzig-zylindrisch, in 3 *cm* langen und $^1/_2$ *cm* breiten, monözischen, weissgrünlichen Ähren. Kapsel klein.

Von dem nicht auf dem Steppengebiet wohnenden Volke, welche schwierig Croton antisyphiliticum erlangen, werden Blätter und Wurzeln zu gleichen Heilzwecken benutzt, wird aber als weniger heilkräftig gehalten.

Die frischen Blütenkätzchen in Infusion 5 *g* zu 100 *g* Kolatur, esslöffelweise als Antispasmodikum, bei Menstrualstörungen und Rheumatismus; als Mundwasser bei Zahnschmerz. Lufttrocken mit Tabak gemischt zum Rauchen bei Asthma. Dieselben besitzen einen schwachen, doch angenehmen, etwas vanilleähnlichen Geruch, welcher beim Trocknen verschwindet, von gewürzhaftem, styptisch-bitterem Geschmack. Sie verlieren Wasser 61,667 pCt., Asche 3,5 pCt.

Ich erhielt nur ein kristallinisches Produkt, wenn 5 *kg* der Blütenähren mit Alkohol 0,815 extrahiert, die wässerige Lösung des Extraktes mit Bleiazetatlösung bis farblos, entbleit, abgedampft zur Sirupkonsistenz, mit absolutem Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung destilliert, in wenig Wasser gelöst, auf bekannte Weise wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, spontan verdunstet, ergab Kristalle, über Chlorkalzium getrocknet, betrugen 0,165 *g* = 0,003 pCt. kleine, seidenglänzende Kristallnadeln, geruchlos, stark bitter schmeckend. Auf Platinblech erhitzt, schmelzen und verflüchtigen sie sich ohne Rückstand. In Wasser sehr wenig löslich, doch schmeckt dasselbe bitter, leicht löslich in Äther, Essigäther, Methylalkohol, Alkohol und Weingeist. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Jodjodkalium, Jod-

wismuth, Phosphormolybdänsäure Präzipitate. Mit Tanninlösung keine Reaktion.

Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit ergab mit Tanninlösung starkes Präzipitat; dasselbe auf bekannte Weise mit Bleioxydhydrat usw. behandelt, ergab keine Kristalle, sondern eine zu weissgelblichem Pulver zerreibbare Masse, 0,133 pCt, geruchlos, von scharf bitterem Geschmack. Löslich in Chloroform, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser.

Werden die bei gelinder Wärme getrockneten Blütenähren mit Petroläther extrahiert, so liefern sie ein braunes, dickflüssiges Fett; wird dasselbe mit kaltem absoluten Alkohol behandelt, dann hinterbleibt:

Fettsäure 0,687 pCt., durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol, scheidet sich beim Erkalten aus, zwischen Fliesspapier getrocknet bildet sie eine weisse körnige Masse, von beissendem Nachgeschmack, thymianähnlichem Geruch, verbrennt mit ähnlichem Geruch und tränenreizendem Rauche ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure wird geschwärzt, die Säure blutrot. Schmilzt bei + 38° C.

Fettes Öl 1,437 pCt., bräunlich, dünnflüssig, von unangenehmem styptischen, lange anhaltend beissendem Nachgeschmack, geruchlos, verbrennt ebenfalls mit tränenreizendem, doch geruchlosem Rauche. Schwefelsäure bildet sogleich eine dickflüssige, schwarzrote Masse. Mit rauchender Salpetersäure dunkelorangegelbe Färbung, nach beendeter Reaktion gewaschen, eine orangegelbe weiche Masse. Auch leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Spez. Gew. + 25° C. = 0,9373.

Harzsäure 3,044 pCt., Terpentinkonsistenz, von sehr unangenehmem, etwas beissendem, die Geschmacksnerven abstumpfendem Nachgeschmack, schwach aromatischem Geruch, welcher beim Erhitzen stärker, annähernd heliotropähnlich wird, verbrennt mit lebhafter Flamme. Löslich in Chloroform, Azeton, Eisessigsäure, Methylalkohol, Alkohol und Ammoniak.

Die frischen Blätter sind geruchlos, gerieben schwach aromatisch, von unangenehmem, schwach beissend bitterem Geschmack. Sie enthalten Wasser 49,334 pCt. und geben Asche 8,333 pCt. Ich fand durch Ausschüttelung organische Kristalle 0,098 pCt., sie zeigten dieselben Reaktionen als die aus den Blüten und amorphen Bitterstoff 0,223 pCt.

Fettes Öl 3,012 pCt., braungrünlich, transparent, von unangenehmem, etwas beissendem Geschmack und aromatischem Geruch. Verbrennt mit lebhafter Flamme und angenehmem, doch nicht tränenreizendem Rauche. Mit Schwefelsäure bildet es eine dickflüssige, rotbraune Mischung. Mit rauchender Salpetersäure bildet

es nach beendeter Reaktion eine feste, rotbräunliche Masse. Das Öl ist ebenfalls löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Spez. Gew. +25° C. = 0,9367.

Harz 0,41 pCt, Terpentinkonsistenz, von bitter beissendem Nachgeschmack, geruchlos, verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure wird es geschwärzt, fest. Löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Methylalkohol und Alkohol 0,815.

Harzsäure 2,416 pCt., fest, von eigentümlichem, sehr unangenehmem Nachgeschmack, geruchlos, verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Löslich in Chloroform, Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak.

Weder in den Blüten noch Blättern fand ich Gerbsäure.

Die oft bis $^2/_3$ *m* lange Wurzel ist fingerdick, dicht feinfaserig, die Rindensubstanz hellbraun, innen gelblich, $^1/_2$ - 1 *mm* dick, von schwach kampferähnlichem Geruch und ekelerregendem, bitterem Geschmack. Ich fand Wasser 32,667 pCt., Asche 5,0 pCt.

Organische Kristalle 0,075 pCt.

Amorphen Bitterstoff 0,175 pCt.

Harz 0,394 pCt., Terpentinkonsistenz, von ekelerregendem, bitterem Nachgeschmack, geruchlos. Verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Wird mit Schwefelsäure fest, schwarzbraun. Löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äther, Methylalkohol und Alkohol 0,815.

Harzsäure 2,32 pCt., geruch- und geschmacklos. Mit Schwefelsäure cochenillerote Lösung, durch Wasser in hellbraunen Flocken ausgeschieden. Löslich in Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Alkalien.

Es wurde ebenfalls keine Gerbsäure gefunden.

### Micrandra elata Müll.-Arg.

In den Staaten Minas und S. Paulo vorkommend, bekannt als: Arvore de mamona—Rizinusbaum, Mamona do mato—Wilder Rizinus.

Bis 20 *m* hoher Baum mit langgestielten, länglich verkehrt-eiförmigen, ganzrandigen Blättern. Blütenstand endständig, in reichblütigen, lockeren Rispen. Kapsel rundlich, 12 *mm* lang, 13 *mm* breit. Samen ähnlich dem der Rizinussamen, doch rundlich und kleiner. Dieselben liefern reichlich ein dickflüssiges gelbes Öl, welches in der Dosis von einem Teelöffel abführend wirken soll. Der Stamm liefert kautschukhaltigen Milchsaft, doch nicht so reichlich, um als Handelsprodukt benutzt zu werden. Ein vorzügliches Bauholz.

Micrandra siphinioides Benth.

Auf der Nordseite des Amazonenstromes am Rio Negro häufig. Nach E. Ule liefert der grosse Baum reichlich Milchsaft, welcher zur Kautschukbereitung benutzt wird. Die Milch ist gelb, bitter schmeckend.

---

## 538. O. Anselmino-Greifswald: Arhovin.

Eingegangen am 4. Juli 1905.

Unter den neuen Arzneimitteln des letzten Jahres befindet sich ein Antigonorrhoikum, Arhovin, das nach den Mitteilungen der verschiedenen Zeitschriften und des Merckschen Jahresberichtes eine Verbindung des Diphenylamins mit Thymylbenzoesäure-Äthylester ist, eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,055 und dem Siedepunkt 218°. Interessant ist dabei die zweite Komponente, auffallend der Siedepunkt und unwahrscheinlich die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}C_{10}H_{13}\\COO\cdot C_2H_5\\(C_6H_5)_2NH\end{cases}$$

Eine Thymylbenzoesäure ist zurzeit noch nicht bekannt, und der Versuch, dieselbe aus dem Arhovin zu isolieren, ergab folgende Resultate:

Arhovin fängt bei 213° an zu sieden, das Thermometer steigt langsam bis etwa 235°, dann rascher über 300°. Es ist somit nicht angängig, 218° als konstanten Siedepunkt zu bezeichnen.

Schüttelt man Arhovin mit verdünnter Natronlauge, so lässt sich aus dieser durch Ansäuern Thymol gewinnen; der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation in Benzoesäureäthylester und Diphenylamin zerlegt. Die „Verbindung" Arhovin dürfte demnach ein Gemisch von Thymol, Benzoesäureäthylester und Diphenylamin darstellen. Zu der auf der Signatur der Originalpackung angebrachten Vorsichtsmassregel, Arhovin bei Zimmertemperatur aufzubewahren, ist zu bemerken, dass dasselbe auch bei — 15° noch flüssig ist.

Greifswald, Chemisches Institut.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Protokoll der 143. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 12. Oktober 1905, abends 8 Uhr,

im Architektenhause.

---

Anwesend, soweit ermittelt werden konnte, 62 Mitglieder und 25 Gäste, darunter mehrere Damen; und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Alt, Altmann, Arends, Bernegau, Blass, Braun, Brodtmann, Buchwaldt, Budde, Busse, Cohn, Diehl, Dietze, Dragendorff, Eschbaum, Fendler, Fiebrantz, Finzelberg, Fraenkel, Freund, Goldmann, Grohmann, Holz, Kayser, Kobligk, Kochs, Köppen, Laux, Lefeldt, Lenz, Leuchter, Lewinsohn, Liebaldt, Linke, Lohmann, Mannich, Marschall, Morawski, von Oven, Rath, Remelé, Reuter, Riedel, Rossow, Schlieben, Schoenkampf, Schroeder, Schulte im Hofe, Siedler, Skubich, Thoms, Virchow, H. Vogtherr, M. Vogtherr, Warburg, Wegener, Winter, Wintgen, Wobbe, Wolff, Wörner, Wulff; und b) als Gäste die Herren: von Buchka I und II, Borchardt, von Faber, Freundlich, Friederici, Heym, Hohmann, Holch, Johannsen, Kruhm, Kuhn, Lange, Mann, Melrich, Mende, Roeder, Rost, Schlockow, Schreckhaase, Schultze, Segner, Stiller, Thal, Wilke.

Vorsitzender eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 30 Minuten mit Begrüssung der Gäste beim Beginn der neuen Winterarbeit. Er teilt mit, dass die Gesellschaft nach allen Richtungen hin erfreuliche Fortschritte mache. Insbesondere sei die Bibliothek der Gesellschaft jetzt im Pharmazeutischen Institut zu Steglitz-Dahlem vollständig aufgestellt und von dem seitherigen Verwalter, Herrn Dr. Zernik, aufs sorgfältigste katalogisiert worden. Die Verwaltung ist seit dem 1. Oktober in die Hände des Herrn Dr. Kochs übergegangen. Es sei nun möglich geworden, dass auch Auswärtige Bücher aus der Bibliothek entleihen könnten. Vorsitzender dankt auch an dieser Stelle dem Herrn Hofapotheker Wockowitz in Wernigerode für die freundliche Überweisung einer Anzahl Bücher an die Bibliothek.

Ein Herr wird als neues Mitglied der Gesellschaft proklamiert. Sodann hält Herr Regierungsrat Privatdozent Dr. W. Busse seinen Vortrag: „Über einige Ergebnisse meiner Reise nach Togo und Kamerun". Der Vortrag wird durch eine grosse Anzahl treffliche Lichtbilder beleuchtet und erntete lebhaften Beifall und den Dank der Versammlung. — Vorsitzender schliesst die Versammlung mit dem besten Dank und teilt mit, dass die nächste Sitzung wie üblich im „Heidelberger" und zwar am 9. November, stattfinden werde.

Schluss der Sitzung 9 Uhr 45 Minuten.

Thoms, Vorsitzender. M. Vogtherr, Schriftführer.

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglied wurde aufgenommen Herr:

Spiegelberg, Dr. Paul, Rostock.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Flury, Dr. R., Stabsapotheker, Würzburg, Leistenstr. 10. — Vorgeschlagen durch Utz und Thoms.

Freusberg, Ludw., Apoth.-Bes., Andernach. — Vorgeschlagen durch Finzelberg und Thoms.

Lange, Apoth.-Bes., Potsdam, Königstrasse. — Vorgeschlagen durch Liebaldt und Thoms.

Madsen, E., cand. chem. und Apotheker, Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin in Steglitz-Dahlem. — Vorgeschlagen durch Thoms und Mannich.

Rosenthaler, Dr. L, Privatdozent, Pharmazeutisches Institut der Universität Strassburg. — Vorgeschlagen durch Goldmann und Thoms.

Schlockow, Dr., Apotheker der Tierärztlichen Hochschule Berlin. Vorgeschlagen durch Eschbaum und Thoms.

# Mitteilungen.

## 539. Walter Busse-Berlin: Über einige Ergebnisse meiner Reise nach Togo und Kamerun.

Mit 4 Tafeln.

Vorgetragen in der Sitzung am 12. Oktober 1905 vom Verfasser.

Meine Herren! Die Veranlassung zu meiner Reise nach Westafrika, von der ich Ihnen im folgenden einiges mitzuteilen die Ehre haben werde, gaben schwere Schädigungen der Kakaoplantagen in Kamerun und der Baumwollkulturen in Togo durch Krankheiten und Parasiten verschiedenster Natur. Als die Verluste infolge jener Plagen zu besorgniserregender Höhe anzuwachsen begannen, hatte sich das Kolonialwirtschaftliche Komitee in Berlin mit rühmlich bekanntem Eifer der überaus wichtigen Frage angenommen und eine Expedition ausgerüstet, deren Aufgabe es sein sollte, die Krankheiten und sonstigen Schädigungen der wichtigsten Kulturpflanzen in Togo und Kamerun zu studieren und Bekämpfungsverfahren dagegen ausfindig zu machen. Diese sogen. „Pflanzenpathologische Expedition“ wurde mir übertragen und während der Zeit vom August 1904 bis 31. März 1905 ausgeführt.

Der Verlauf der Reise war in kurzen Zügen folgender. Ende August des vorigen Jahres traf ich in Victoria ein, wo ich bis Ende Oktober verblieb. Die im Botanischen Garten und den umliegenden Kakaoplantagen zu verrichtenden Arbeiten wurden nur einmal, Ende September, durch eine achttägige Reise unterbrochen. Der damalige stellvertretende Gouverneur von Kamerun, Herr Geh. Reg.-Rat Ebermaier, lud mich liebenswürdig ein, ihn auf einer kurzen Inspektionsreise nach den Südstationen als sein Gast zu begleiten. Hierbei bot sich mir Gelegenheit, Duala, Kribi, Edea und Campo kennen zu lernen und eine Fülle lehrreicher und interessanter Eindrücke zu sammeln.

Ende Oktober begab ich mich nach Togo. Meine Arbeiten führten mich kreuz und quer durch den südlichen Teil der Kolonie, westlich bis in das Voltatal, nördlich nach Atakpame und östlich bis an den Mono, den Grenzfluss gegen Dahomey.

In Agbetikó am Agu, in Tové-Pálime und in Nuatschä wurden längere Aufenthalte zum eingehenden Studium der Baumwollkrankheiten gemacht. Im übrigen blieb die Besichtigung der im Lande zerstreut liegenden Baumwollfarmen der Eingeborenen meine Aufgabe. Ende Januar, nach dreimonatlicher Tätigkeit in Togo, kehrte ich zum Abschluss der in Kamerun begonnenen Untersuchungen nach Victoria zurück und trat von dort am 10. März d. J. die Heimreise an.

Ich beabsichtige nicht, Ihnen heute von den speziellen Ergebnissen meiner phytopathologischen Studien zu sprechen[1]), da dieses Gebiet doch ausserhalb des Rahmens pharmazeutischer Interessen liegt. Vielmehr möchte ich Ihnen einige gleichsam am Wegesrande gemachte Beobachtungen mitteilen, zu denen mich einerseits meine auf früheren Reisen in Ostafrika und Ostindien gewonnenen Erfahrungen, andererseits die mir neuen Verhältnisse der westafrikanischen Vegetation anregten und die sich vorwiegend auf die Beziehungen des Menschen zur Pflanzenwelt der bereisten Gebiete erstrecken.

Leider kann ich Ihnen nur ein ganz unvollständiges und innerlich kaum miteinander zusammenhängendes Material, gewissermassen nur Unkraut vom Wege hier vorführen. Denn die Kürze der mir für meine Reise zu Gebote stehenden Zeit zwang mich zu völliger Konzentration auf meine umfangreichen Spezialaufgaben; ich musste mit der Stunde, geschweige denn mit dem Tage rechnen und konnte daher manche mich lebhaft interessierende Frage nicht in der Weise verfolgen, wie ich es gewünscht hätte und wie es mir unter anderen Umständen wohl möglich gewesen wäre. Dazu kamen noch die Unkenntnis der verschiedenen Landessprachen und — in Togo — allerhand lästige und zeitraubende Zwischenfälle, in Kamerun — abgesehen von jenem kurzen Ausfluge nach dem Süden — mangelnde Gelegenheit, das Land ausserhalb der Plantagenbezirke kennen zu lernen.

* * *

Wenn wir die Wüste und die Schneeberge ausser acht lassen, so dürfen wir sagen, dass das südliche Togo und das Küstenland von Kamerun im Charakter der Landschaft und der Vegetation die grössten Gegensätze repräsentieren, denen wir heute im tropischen Afrika begegnen. Hier im Bereiche des Kamerunberges die denkbar üppigste Regenwaldvegetation, in ewiger Wiedergeburt aus einem Boden

1) Näheres darüber ist in meinen vorläufigen Berichten an das Kolonialwirtschaftliche Komitee im „Tropenpflanzer“ Jahrgang IX (1905) und in dem an gleicher Stelle demnächst erscheinenden Generalbericht zu ersehen.

aufspriessend, wie ihn fruchtbarer selbst das gesegnete Java nicht besitzt und begünstigt und erhalten von Niederschlägen, deren Höhe nur von wenigen Plätzen der Welt erreicht wird — dort auf dürftigem Sande oder einem während der langen Trockenzeit mit weiten Rissen klaffenden Lateritboden die von wenigen kümmerlichen Bäumen geschmückte, nur hier und da längs der Flussläufe oder in feuchtgründigen Schluchten von dichterem Walde unterbrochene hochgrasige Steppe.

Hier lässt die Natur ihre Gaben dem Menschen in kaum endender Fülle in den Schoss fallen, dort kann ihr die Erfüllung jedes besonderen Wunsches nur mit äusserster Zähigkeit und Energie abgerungen werden.

Wenn der Reisende unvorbereitet aus der grünen Bucht von Victoria in die öde, kahle und baumlose Steppe bei Lome versetzt wird, wenn ihm die Gegensätze schroff und unvermittelt entgegentreten, so will es ihm zunächst scheinen, als gäbe es keinen Steg, um die Kluft zu überbrücken, die sich zwischen beiden, einander so nahe liegenden und äusserlich so unnennbar verschiedenen Ländern auftut. Es dünkt ihm vorläufig unmöglich, das Bindeglied zu finden, das ihn zur Erkenntnis der inneren Ursachen jener auffallenden Disharmonie der Erscheinungen führt.

Erst mit dem weiteren Vorrücken in das Innere des kleinen Togolandes und mit dem aufmerksamen Studium seiner topographischen und Vegetationsverhältnisse enthüllt sich uns in schnell zunehmender Klarheit und Schärfe das Bild der Vergangenheit neben dem der Gegenwart. Immer häufiger zeigen sich die Reste einer vergangenen Vegetationsperiode, immer zahlreicher werden die Beweise für die grossen Umwandlungsprozesse, die hier vor sich gegangen sind. Nach dem, was uns die Galeriewälder, die steilen, noch von der Axt des Menschen unberührten Gebirgshänge und Schluchten in ihren Pflanzengesellschaften bieten, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in einer, wahrscheinlich nur wenige Jahrhunderte zurückliegenden Periode Togo bis nahe zum Küstensaum von einem ebenso dichten und üppigen Urwalde bedeckt gewesen ist, wie wir ihn heute noch in Kamerun finden. Ja, viele Anzeichen sprechen dafür, dass jener, heute bis auf spärliche Reste verschwundene Wald in seiner floristischen Zusammensetzung von derjenigen des heutigen Kameruner Regenwaldes nicht irgendwie erheblich abwich.

Diese Sätze im einzelnen zu belegen, muss für eine andere Gelegenheit aufgespart bleiben; zum Verständnis des folgenden genügt es, sie auszusprechen und in Kürze der Faktoren zu gedenken, die zur Schaffung des heutigen Zustandes geführt haben.

Es ist bekannt, dass die Togoküste, speziell die Gegend von Porto Seguro (Agbedrafo) zur Zeit der Sklavenausfuhr nach Amerika der gesuchteste Punkt im Golfe von Guinea war. Ungeheure Transporte von schwarzem Elfenbein nahmen von hier aus ihren Weg über den Ozean. Im gleichen Masse, wie das Land von Menschen entblösst wurde, fand der Nachschub aus dem Innern statt.

Welche Momente es waren, die in jenen Zeiten gewisse Völkerschaften aus dem Innern des afrikanischen Kontinentes zur Auswanderung in das heutige Togo trieben, lässt sich heute nicht mehr mit Sicherheit feststellen; dass aber häufige und gewaltige Völkerwanderungen und -Verschiebungen auf unserem Gebiete stattgefunden haben, das beweisen die zahlreichen Steinzeit- und Schlackenfunde, die in den letzten Jahren von Graf Zech, Dr. Gruner und anderen Forschungsreisenden gemacht worden sind. Vielfach noch — mir selbst ist es so gegangen — kann man solche Reste menschlicher Tätigkeit und menschlicher Wohnstätten an Stellen finden, die weitab von jeder Wasserader und jedem Wasserloch in der sterilen Steppe liegen, an Plätzen, die heute nimmermehr bewohnbar wären, da die natürlichen Bedingungen für dauernde menschliche Besiedlung fehlen. Die natürlichen Bedingungen müssen also inzwischen eine einschneidende Veränderung erfahren haben.

Mit der zunehmenden Besiedelung des Gebietes wurden allmählich die dichten Waldmassen durch Axt und Feuer gelichtet, um Boden für den Ackerbau zu gewinnen. Immer mehr schrumpften in der Ebene die Waldbestände zusammen; nur an den Flussufern und in feuchten Niederungen, wo man stets eine Anhäufung mächtiger Baumstämme antrifft, die der Kraft des Menschen zu grossen Widerstand entgegensetzen, und wo infolge der günstigen Standortsverhältnisse eine gewisse Regeneration möglich ist, konnten sich mehr oder weniger schmale Waldstreifen, die sogen. „Galeriewälder“ erhalten. Und auch in unwegsamen Schluchten, wie an steilen Gebirgshängen, die zur Anlage von Farmen nicht geeignet waren, blieb der Hochwald verschont.

Mit dem Schwinden der grossen Waldkomplexe trat eine allmähliche Austrocknung des Landes ein; die Regenmengen verringerten sich ständig und mit ihnen die Möglichkeit für die Bildung neuer Wälder. Elefantengras und *Andropogon* in der Ebene, auf den Bergen der Adlerfarn, nahmen von dem ehemaligen Waldlande Besitz, die Waldländereien wurden zu Steppen. Was die Axt noch verschont hatte, fiel dem Feuer zum Opfer. Ursprünglich diente der Funke des Prometheus — wie dem Pflanzer noch heute — zur Beseitigung der grossen Holzmassen, die bei der Rodung des Waldes Raum und Weg sperren; später bei zunehmender Er-

schöpfung des Bodens dazu, die immer dichter werdende Grasbedeckung zu entfernen und gleichzeitig mit ihrer Veraschung dem Boden neue Nährstoffe zuzuführen, endlich auch den Zwecken der Jagd. In allen Steppenländern Afrikas ziehen alljährlich gewaltige Brände über die Fluren dahin; um so grösser ist die Glut, die sie entfachen, und um so eingreifender das Werk ihrer Vernichtung, je höher und dichter die Grasvegetation der Steppe sich entwickelt hat.

Es leuchtet ohne weiteres ein, dass ein sich jährlich wiederholender so brutaler Eingriff des Menschen von weitgehendem Einfluss auf das Pflanzenleben der Steppe werden muss. Und zwar haben wir hierbei zwei Wirkungen auf die Holzpflanzen zu unterscheiden: 1. Verhinderung der natürlichen Verjüngung wenig widerstandsfähiger Arten; 2. Verlangsamung der Entwicklung und damit Beeinflussung von Form und Grösse der Steppenhölzer.

Es findet eine natürliche Auslese unter den Ansiedlern der Steppengebiete in der Weise statt, dass nur die widerstandsfähigsten Gewächse auf die Dauer sich dort erhalten können. Worin diese Widerstandsfähigkeit begründet liegt, kann hier nicht näher erörtert werden.

Ferner hat sich unter dem Einflusse der periodischen Brände eine bestimmte, höchst charakteristische Form der Steppenbäume herausgebildet, die wir nach heimischem Muster als „Zwetschenbaum-“ oder nach ihrem häufigsten afrikanischen Vertreter „*Combretum*-Typus“ bezeichnen können.

Die Bäume bleiben klein, krumm, knorrig oder sogar krüppelig und entwickeln keine hohen, schlanken, astfreien Stämme, wie sie an geschützten Standorten normalerweise zu bilden pflegen. Solange irgend welche nebensächlichen Holzgewächse davon betroffen werden, kann uns das ziemlich gleichgültig bleiben; anders, wenn es sich um wertvolle Nutzpflanzen handelt. An solchen ist nun aber die Steppe von Togo verhältnismässig reich; ich nenne nur den „Echeché“-Baum, *Anogeissus leiocarpus* (Combretac.), den „Ezá“, *Erythrophloeum guinense*, den „Pápaü“, *Afzelia* sp., den Schibaum, *Butyrospermum Parkii*, und die „Ago“-Palme, *Borassus flabellifer*. Bei den drei erstgenannten ist die Veränderung der Form so stark ausgeprägt, dass einzeln stehende, den Grasbränden besonders exponierte Exemplare für die praktische Verwendung als Bau- und Möbelholz nicht mehr in Betracht kommen, sondern vollständig entwertet werden, dass sie Unkraut am Wege bleiben. Für die Forstverwaltung ergibt sich daher die Notwendigkeit, die, übrigens dringend empfehlenswerte Anzucht solcher Gewächse ausschliesslich in sogen. „Brandreservaten“, d. h. vor den Bränden geschützten Plätzen vorzunehmen.

Von den genannten Nutzpflanzen tritt der Schibutterbaum[1]) (*Butyrospermum Parkii*) in der Baumsteppe Togos ausserordentlich häufig auf. Nach Graf Zech, der dem Schibaum eine beachtenswerte Studie[2]) gewidmet hat, reicht die Südgrenze seines Verbreitungsgebietes im südwestlichen Teile von Togo bis zu 6° 18' n. Br., im südöstlichen Teile der Kolonie bis zu 6° 42' n. Br. In unmittelbarer Nähe der Küste fehlt die Pflanze, im Norden dagegen geht sie über die Grenze Togos hinaus.

Die Gestalt des Baumes ist abhängig vom Standort und wird durch die Bodenverhältnisse und durch die periodischen Grasbrände stark beeinflusst. So schlank und dabei doch kräftig gewachsene Bäume, wie sie Graf Zech (a. a. O. S. 417) in Kete-Kratschi fand und wie sie unsere Tafel I im Vordergrunde des Bildes zeigt, sind auf exponierten Stellen in der hochgrasigen Baumsteppe seltener zu finden. Vielmehr überwiegt derjenige Habitus, den wir oben als ein Produkt periodischer Brandwirkungen kennen gelernt und mit dem Namen „Zwetschenbaum"- oder „*Combretum*-Typus" bezeichnet hatten.

Sobald im Januar die dichten Büschel weisser, nach Heliotrop duftender Blüten auftreten, bietet der Schibaum eine der wenigen erfreulichen Bilder inmitten der trostlosen, winterlich kahlen und schwarzgesengten Steppe. Überaus starke Korkbekleidung, relativ dichte Krone und glänzendes, die Sonnenstrahlen grell reflektierendes Laub bilden weitere Kennzeichen dieser anspruchslosen Pflanze, die bisweilen auf weite Strecken hin der Landschaft ihren Stempel aufprägt. Der Schibaum ist ausschliesslich ein Bürger der Steppe und tritt niemals in die Wälder ein; bei etwaigen Kulturversuchen wäre das nicht zu vergessen.

Als Nutzpflanze ist *Butyrospermum Parkii* in erster Linie deswegen beachtenswert, weil aus ihrem Samen die in Zentral- und Westafrika so geschätzte Schibutter (engl. Shea) gewonnen wird. Die Schibutter ist in den dicken Keimlingen nach Marckwald und Frank[3]) zu 27—30 pCt. enthalten und erinnert in ihren äusseren

1) Botan. Beschreibung und Abbildungen der wichtigsten Teile der Pflanze bei A. Engler, Monographien afrikanischer Pflanzenfamilien und Gattungen VIII, Sapotaceae. Leipzig (Engelmann) 1904 p. 22ff.

2) Graf Zech, Der Schibaum in Togo. Tropenpflanzer 1903 S. 413ff. In der Evhe-Sprache heisst der Schibaum „eyó", der Same „yokú", die Butter „yokumí"; in der Ashanti-Sprache wird der Baum „krankú", bei den Haussa „káde", bei den Kratschileuten „kedempó" genannt.

3) Nach Engler in Not. Blatt d. Botan. Gartens und Museums, Berlin, Bd. IV (1905) S. 166. Die Gewinnung des Fettes bei den Eingeborenen Togos hat Graf Zech (a. a. O.) beschrieben.

Eigenschaften, im Geruch und Geschmack an die Kakaobutter. Wie letztere hat sie den Vorzug, nicht leicht ranzig zu werden. Die Schibutter wird meist in zuckerhutähnlichen, mit Blättern verhüllten Blöcken von 2—3 *kg* Schwere in den Handel gebracht; in Atakpame kaufte ich einen Hut von 2,5 *kg* zum Preise von 1,25 Mk.

Der Schibutterverbrauch im Haushalte der westafrikanischen Inlandstämme ist so bedeutend, dass Graf Zech ihn mit dem Verbrauch an Olivenöl in Italien vergleicht. Als Ausfuhrprodukt spielt die Schibutter bisher nur im Handel mit den afrikanischen Nachbarländern eine Rolle. Nach der amtlichen Denkschrift für 1903 wurden im Jahre 1902 rund 40 600 *kg*, 1903 rund 32 800 *kg* von Togo ausgeführt; nur verschwindende Mengen sind davon nach Deutschland gegangen, alles andere in die Nachbargebiete, wohl vorwiegend in die Goldküstenkolonie.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich die Schibutter und vielleicht auch die *Butyrospermum*-Samen („Schinüsse") zu europäischen Importartikeln machen liessen. Hanseatische Grosskaufleute haben mir wiederholt gesagt, dass sich der deutsche Markt diesen Produkten bereitwillig öffnen würde.

Um das zu erreichen, wird es — wie schon Graf Zech betont hat — erforderlich sein, die mühsame und rohe Methode der Schibuttergewinnung bei den Eingeborenen zu vervollkommnen, ferner die Leute zum systematischen Ernten der Schinüsse anzuhalten und drittens den Baum zu kultivieren. Ich möchte dem hinzufügen, dass mir im Misahöhebezirk wiederholt von den Eingeborenen gesagt wurde, das Ernten der Schisamen und die Butterbereitung überliessen sie den Haussa, die aber wiederum ihre Dörfer nur durchreisend passierten und sich hier nicht mit solchen Dingen abgäben. Daraus geht hervor, dass gewisse *Butyrospermum*-Bestände in erreichbarer Entfernung von der Küste nicht einmal ausgebeutet werden, dass die wertvollen Bäume nur Unkraut am Wege sind. Hoffentlich bleibt es der wirtschaftlichen Öffnung des Hinterlandes durch die Bahn Lome-Palime-Atakpame, und der geplanten Organisation der Land- und Forstwirtschaft in der Kolonie vorbehalten, auch auf diesem Gebiete reformierend zu wirken.

Möglicherweise kann der Schibaum noch in anderer Richtung Bedeutung erlangen, da nämlich der in seiner Rinde reichlich vorhandene Milchsaft eine der echten Guttapercha ähnliche Substanz enthält. Die Gutta des Schibaumes, durch Verdampfen des Milchsaftes gewonnen, ist nach Jumelle[1]) faserig und ihrer Struktur

1) Ann. de l'Inst. Colonial de Marseille, V (1898) S. 164. Nach Engler a. a. O.

nach der Gutta von Borneo vergleichbar. Auch Heckel und Schlagdenhauffen, Marckwald und Franck haben sich mit der chemischen Untersuchung dieser Substanz beschäftigt, und die letztgenannten kommen zu dem Ergebnis, dass das Produkt den Wert einer mittleren Balata habe. In einer Druckerei in Nancy hat man Versuche angestellt, um die Brauchbarkeit der Schi-Gutta zu Giessformen zu ermitteln, und gefunden, dass die aus Schi-Gutta hergestellten Formen den aus gewöhnlicher Handels-Gutta bereiteten in keiner Weise nachstehen. Über die Verwendbarkeit zu Kabelzwecken liegen noch keine abschliessenden Ergebnisse vor.

Englers Anregung, die Ausnutzung von *Butyrospermum Parkii* im Hinblick obiger Befunde mehr als bisher zu verfolgen und auch andere afrikanische Sapotaceen, so z. B. die in Kamerun vorkommende Gattung *Omphalocarpum* auf die Beschaffenheit ihrer Milchsäfte zu prüfen, verdient nachdrücklich hervorgehoben zu werden.

Ich möchte noch hinzufügen, dass man — gleichgültig, ob der Schibaum eine brauchbare Gutta liefert oder nicht — ihn allein seines Fettes wegen in Deutschostafrika einführen und in den Steppenarealen längs der Bahn Daressalaam-Mrogoro anschonen sollte.

Wie die Steppe, so haben natürlich auch die kleinen Waldbestände der Gebirge und die Galeriewälder der Fluss- und Bachufer ihre Nutzgewächse aufzuweisen. Vorwiegend sind das Charakterbäume, die auch in Kamerun vorkommen, so der Seidenbaumwollbaum *(Ceiba pentandra)*, die mächtige *Chlorophora excelsa*, der westafrikanische Mahagonibaum[1]) *Khaya senegalensis* (?) und andere mehr.

Der imposanteste und namentlich durch die ungeheuren Dimensionen seiner in mächtige Plattenwurzeln auslaufenden Stammbasis (S. Taf. II) am meisten in's Auge fallende Urwaldbaum ist zweifellos der Seidenbaumwoll- oder Kapokbaum *(Ceiba pentandra)*, den man allenthalben in den Lichtungen und Plantagen in seiner ganzen Grösse bewundern kann. Ob hier dieselbe Art vorliegt, die im Gebiete des indischen Ozeans so häufig kultiviert wird, lasse ich vorläufig dahingestellt, da ich mein Herbarmaterial noch nicht untersuchen konnte. Jedenfalls unterscheidet sich der westafrikanische Kapokbaum von der mir aus Asien und Ostafrika bekannten Form dadurch ganz augenfällig, dass die jungen Stämme und die Äste der ausgewachsenen Pflanze mit einem mehr oder weniger dichten Stachelpanzer ausgestattet sind, der der östlichen Form fehlt. Das Holz des Kapokbaumes ist leicht und weich und wenig widerstandsfähig; es wird seiner Leichtigkeit und bequemen Bearbeitung wegen

1) In der Evhe-Sprache „alú“ genannt.

zur Anfertigung von Kanus (Einbäumen) vielfach verwendet. In einem Orte an der spanischen Bata-Küste bei Campo sah ich solche Kanus, für einen Mann bestimmt, etwa 30 *cm* breit und $3^1/_2$ *m* lang, dabei so leicht, dass ich sie bequem mit einer Hand heben konnte. Die Eingeborenen scheuen sich nicht, mit derartigen Seelenverkäufern durch die stärkste Brandung zu fahren. In Togo[1]) gehört der Kapokbaum neben der Ölpalme und der gleich zu erwähnenden *Chlorophora* zu den häufigsten Bäumen der Waldrelikte. Namentlich in feuchtgründigen Niederungen und an Flussufern ist er gemein. Zur Zeit der Fruchtreife bedeckt die seidige Wolle auf weite Strecken Wege und Waldboden.

Auch hier dient der Kapok — soweit Bedürfnis vorhanden — zur Herstellung von Kanus. Bei der Grenzstation Tokpli am Mono ist weit und breit kein Kapokbaum mehr zu sehen, da alle Stämme verbraucht worden sind. Jetzt gehen die Leute schon Stunden weit in den Wald, um dort ihre Kähne zu fertigen. — Wenn auch an den grossen Strassen die europäische Seife bereits ihren Einzug gehalten hat, so kochen doch die Togoneger wohl allerorts noch Seife aus Kapokasche[2]) und Palmöl. Die Kapokrinde wird in Lehmöfen oder Tontöpfen verascht, die Asche in siebartig durchlöcherten Gefässen mit Wasser ausgelaugt und die Lauge dann verwendet.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass die Yaunde in Kamerun die Blüten von *Ceiba pentandra*[3]) trocknen, stossen und dann als Gemüse kochen.

Mit dem Kapokbaum ringt im Kameruner Urwald um den Vorrang der Grösse der „Momangi" der Bakwiri, *Chlorophora excelsa*. Ein wundervoller Baum mit kräftigem, kerzengleich gewachsenen Stamm und dichter, schöner Krone, der die herabhängenden Zweigspitzen eine ganz ausgesprochene Eigenart verleihen. Sein Holz ist für Bau- und Tischlereizwecke sehr geschätzt und so wird der Baum beim Roden des Urwaldes von den Pflanzern besonders geschont. Das Verbreitungsgebiet der *Chlorophora excelsa* im tropischen Afrika reicht bis zum indischen Ozean und so traf ich in ihr einen alten Bekannten von den Usambara-Bergen und den südlichen Plateaulandschaften Ostafrikas wieder.

---

1) In der Evhe-Sprache heisst der Baum „ewú" oder „ewúti" die Kapokwolle „ewún-sse".

2) Nach Mitteilungen von Dr. Gruner wird auch Asche von *Kigelia*-Rinde in gleicher Weise gebraucht.

3) In der Yaunde-Sprache heisst der Kapok-Baum „dum", die Blüte „kumudum".

In Togo sah ich die grössten und schönsten Exemplare am Mono bei Tokpli. Auch dort wird der „Odúm"-Baum[1]) hochbewertet. Auch dieser Baum verdiente in Kultur genommen zu werden.

In einigen Bezirken Togos wird in wasserreichen Tälern ein *Pandanus* („egbá") in Halbkultur gezogen, dessen Blätter man in geschickter Weise zu allerhand Flechtwerk, namentlich Matten („abá") und Körben, verarbeitet. Man reinigt die *Pandanus*-Bestände an den Bachufern von Unkraut und fremdem Gesträuch, so dass sie sich frei entwickeln können; zur Gewinnung des Flechtmaterials werden stets die unteren, älteren Blätter abgeschnitten, der Gipfeltrieb mit den Herzblättern aber geschont. Mit scharfem Schnitt werden die Blätter von den Widerhakendornen des Randes und der Mittelrippe befreit, dann werden sie mit der Unterseite an einem längsgespaltenen Bambusstück heftig gerieben, wobei ihre Epidermis zerreisst, beziehungsweise verloren geht, und endlich getrocknet. Die getrockneten Blätter werden mit einem flachen zugespitzten Hölzchen schnell in feine Streifen zerschlitzt, die man dann ohne weiteres verwendet. In den Bezirken Kpandu und Hō stehen grosse Ortschaften völlig im Zeichen der *Pandanus*-Flechterei. Weite Plätze inmitten der Dörfer sah ich mit trocknenden Blättern bedeckt und unter den schattigen Feigenbäumen sassen die Männer eifrig bei der Arbeit. Frauen scheinen sich in dieser Industrie nicht zu betätigen.

Andere Faserstoffe liefern *Sanseviera guineensis* und die Ananas. Beide treffen wir häufig in den schattigen Ölpalmen-Mischwäldern, erstere als heimischen Bürger Afrikas, letztere als verwilderten amerikanischen Einwanderer. Sonderbarerweise ziehen die Togo-Neger die Ananas vorwiegend im dichten Schatten des Waldes, wodurch man eine üppige Blattbildung, aber kümmerliche Früchte erzielt. Ob sich das Volk an dieses fremde Obst noch nicht überall gewöhnt hat, ob Indolenz und Unkenntnis ausschlaggebend sind, oder ob man die Fasergewinnung als den Hauptzweck der Ananaskultur ansieht, ist mir nicht bekannt geworden.

Um zu den Genussmitteln überzugehen, möchte ich derjenigen Frucht Afrikas einige Worte widmen, die im Leben der innerafrikanischen Völker eine ebenso bedeutende Rolle spielt, wie im unsrigen Kaffee und Tee, nämlich der Kolanuss. Nicht selten trifft man in Kamerun unmittelbar am Meeresstrande, namentlich aber an feucht-

1) Der gebräuchliche Name „odúm" stammt aus der Tschi-Sprache und ist wohl durch die Handwerker aus der Goldküstenkolonie verbreitet worden; in der Evhe-Sprache heisst der Baum egbé-ti".

gründigen Waldstellen in der Nähe von Bach- und Flussläufen, die vierteilige Kola *(Cola acuminata)* an. Bei den verwöhnten Stämmen Togos, der Nachbarländer und Zentralafrikas wegen des schleimigen Geschmackes nicht geschätzt, werden ihre Nüsse von einigen Stämmen Kameruns, so z. B. den Pangwa-Leuten bei Campo genossen. Übrigens stellen auch die Elefanten dieser Kola eifrig nach, wie mir die Verwüstungen an den tieferhängenden Zweigen des Baumes auf Elefantenpfaden bewiesen. Auf die Kola-Frage hier näher einzugehen, halte ich für überflüssig, da Sie ja durch die vortrefflichen Studien des Herrn Bernegau darüber hinreichend unterrichtet worden sind. Nur soviel sei bemerkt, dass die für den Gebrauch in Afrika entschieden minderwertige vierteilige Kola einen vorzüglichen Exportartikel für Europa abgibt, der bei zweckmässiger Trocknung und Vorbearbeitung gut bezahlt wird. Zur Kultur dagegen sollte nur die hochwertige „echte" zweiteilige Kola *(Cola vera)* verwendet werden.

Auf meinen langen und anstrengenden Fusswanderungen — ich habe wegen Mangels an Reittieren die ganze Reise durch Togo zu Fuss zurücklegen müssen — habe ich täglich und mit bestem Erfolge Kola gekaut, und kann nur Jedem, der in die gleiche Lage versetzt wird, raten, sich dieses vortrefflichen Anregungsmittels zu bedienen.

Unter den Riesen des Kameruner Urwaldes fällt die zu den Moraceen gehörige *Treculia africana* durch ihre mächtigen, kugeligen Früchte auf, die bisweilen einen Durchmesser von 40 *cm* erreichen. Aus ihren Samen wird unter Zutat von *Capsicum*-Pfeffer ein eigentümlicher, von den Bakwiri „Pembe" genannter Käse bereitet[1]. Dieser im Küstengebiet gemeine Baum soll auch in Yaunde, wenn auch nicht häufig, vorkommen, wo aber von ihren Samen kein Gebrauch zu Speisezwecken gemacht wird.

Als Gemüse verwendeten wir an unserem Tisch in Victoria u. a. die jungen Herzblätter des Elefantengrases (*Pennisetum macrostachyum*, von den Bakwiri „makokú", von den Yaunde „ssissong" genannt), an Stelle von Spinat die Blätter *Basella alba* und *Xanthosoma violaceum*. Die Knollen der letzteren, allgemein „Coco" genannten Pflanze werden wie Kartoffeln in den verschiedensten Zubereitungen gegessen. Weniger benutzt man dort Bataten (Bakwiri: „ndoko", Yaunde: „mbudu") oder Yams. Die Yams des Kameruner Küstenlandes stehen denen aus Togo an Güte erheblich nach, woran wohl das feuchte Klima die Schuld trägt. *Xanthosoma* und Bataten

1) Vergl. W. Busse in Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. II. Abt, Bd. XIV (1905), Nr. 15/16.

sah ich bisweilen als Zwischenkulturen in den Kakaopflanzungen der Eingeborenen bei Victoria. Wie überall im tropischen Afrika, werden auch die Blätter von *Amarantus*-Arten in Kamerun als Gemüse verwendet. Eine in Victoria hier und da angebaute Art nennen die Bakwiri „fallabuë“.

Mit Arzneimitteln und Giften der Eingeborenen habe ich mich aus den eingangs genannten Gründen leider nicht näher beschäftigen können. Viel verwendet wird natürlich die Rinde von *Erythrophloeum guineense*, dem „Ezá“-Baum der Evhe-Leute, der in Togo in selten hohen und kräftigen Exemplaren auftritt. Immer wieder trifft man Bäume mit frischen Schälwunden an. Den Wert des Holzes habe ich früher in diesen Berichten[1]) hervorgehoben und kann mich daher heute darauf beschränken, zu erwähnen, dass auch die Anzucht dieses Steppenholzes zu den wichtigeren Aufgaben der Forstkulturen in Togo gehören wird.

Einer merkwürdigen Tatsache muss ich an dieser Stelle gedenken. Bekanntlich gibt es vom Maniok (*Manihot utilissima*) in Amerika zwei botanisch-morphologisch nicht unterscheidbare Varietäten, eine blausäurehaltige giftige und eine ungiftige, von denen sich die letztere wiederum in zahllose Kulturformen gespalten hat. Überall auf meinen Reisen in Afrika habe ich nun Erkundigungen nach dem Vorhandensein der giftigen Varietät angestellt. Während mir in Ostafrika allenthalben ein verneinender Bescheid wurde, erfuhr ich in Kamerun und Togo von Eingeborenen, dass dort wiederholt Vergiftungsfälle bei Genuss von rohen Maniokknollen vorkämen. Bei dem Jahrhunderte hindurch betriebenen direkten Schiffsverkehr zwischen der westafrikanischen Küste und dem tropischen Südamerika ist das Vorkommen des giftigen Maniok in Westafrika nicht weiter verwunderlich. Schwerer ist dagegen sein Fehlen in Ostafrika zu erklären. Zwei Möglichkeiten liegen vor: entweder hat bei der Wanderung des Manioks durch das tropische Afrika oder bei seinem Wege durch die Südsee und den indischen Ozean eine künstliche Auslese derart stattgefunden, dass schliesslich von Stamm zu Stamm, von Land zu Land nur die ungiftige Pflanze weitergegeben wurde, oder aber die giftige Form hat in Ostafrika allmählich ihren Chemismus geändert, das Vermögen der Blausäureproduktion eingebüsst. Für eine derartige Beeinflussung der physiologischen Verhältnisse durch Boden und Klima liefern uns die Kulturpflanzen zahlreiche Beispiele. Trotzdem erscheint mir diese Erklärung weniger zwanglos als die erste, weil kaum anzunehmen

1) W. Busse, Über Heil- und Nutzpflanzen Ostafrikas. Diese Berichte 1904, S. 197.

ist, dass die fragliche Eigenschaft für immer erlischt, vielmehr an ein atavistisches Wiederaufflackern unter Einfluss besonderer örtlicher Umstände gedacht werden muss.

Die Frage der Wanderung des Manioks leitet uns auf das vielseitig interessante Gebiet der Wanderungen tropischer Kulturpflanzen überhaupt über. Auch dieses kann ich hier nur beiläufig betreten und muss mir eingehendere Erörterungen darüber für eine andere Gelegenheit aufsparen. Nur einige wenige Beispiele, die sich gerade an meine westafrikanische Reise knüpfen, seien heute erwähnt. Das erste liefert die Sea-Island-Baumwolle (*Gossypium barbadense* L.). Diese, jedenfalls mit den Sklavenschiffen einstmals nach Westafrika eingeführte Art hat ihre Wanderung durch den afrikanischen Kontinent beendet. Die Sammlungen der Reisenden geben darüber Aufschluss. Büttner brachte sie zuerst aus Togo mit, Pogge fand sie im Kongostaat, Böhm im zentralafrikanischen Seengebiet und ich auf meiner ersten Reise an verschiedenen Plätzen Ostafrikas vom Nyassa bis zum indischen Ozean. In Togo hat sich die Pflanze soweit eingebürgert, dass sie von den Europäern dort allgemein als „einheimische afrikanische Baumwolle“ bezeichnet wird.

Den entgegengesetzten Weg, d. h. die Strasse von Ost nach West, hat der Meerrettichbaum, *Moringa pterygosperma* Gärtn. (*M. oleifera* Lam.) eingeschlagen, den ich am ersten Tage meiner Anwesenheit in Lome im dortigen Haussaquartier zu meiner Überraschung bemerkte. Diese im malayischen Archipel heimische Pflanze, deren Samen das sogenannte Behenöl liefern, und deren Wurzel im Gebiete des indischen Ozeans die Stelle des Meerrettichs vertritt, ist gewiss in alter Zeit schon nach Persien und Arabien gelangt. In den Oasen der südarabischen Wüste und in den Araberniederlassungen der ostafrikanischen Küste — z. B. Kilwa Kisiwani — gehören die schlanken, lichtbelaubten Bäumchen zu den nie fehlenden Gästen des Hausgartens. Von den mohammedanischen Stämmen Zentralafrikas haben sie dann die Haussa übernommen und bis zur Westküste verpflanzt. Auch im Innern Togos bin ich der *Moringa* in ständigen Haussaniederlassungen wiederholt begegnet. Bisweilen werden die Bäume zugleich als lebende Stützpfähle für die Pallissadenzäune benutzt.

Nur als Gast des Hausgartens und der Gehöfte trifft man im südlichen Togo eine der wertvollsten tropischen Kulturpflanzen, das Zuckerrohr an. Nirgends wird es in grösserem Massstabe angebaut, da nur an wenigen Plätzen die erforderlichen Vorbedingungen dazu vorhanden sind und die Leute den von Europa eingeführten Zucker zu erschwingbaren Preisen überall kaufen können. Nur als Leckerei wird das Rohr in kleinen Winkeln des Hofes kultiviert.

Auch in den für die Zuckerrohrkultur so überaus günstigen fruchtbaren Flusstälern Kameruns scheint dieser Zweig der Landwirtschaft noch keine Aufnahme gefunden zu haben. Bescheidene Anpflanzungen sah ich im Sanaga-Gebiet.

Sämtlichen Nutzpflanzen des äquatorialen Westafrikas, einheimischen wie eingeführten, an dauerndem Wert und wirtschaftlicher Bedeutung weit überlegen ist die Ölpalme (*Elaeis guineensis*). Ihre Produkte allein vermögen schon die Rentabilität von Dampferlinien und Eisenbahnen zu garantieren, sie werden kaum jemals unter sinkender Nachfrage zu leiden haben, sondern im Gegenteil einer steigenden Aufnahmefähigkeit des Weltmarktes gegenüber stehen. Die natürlichen Bestände an wilden und verwilderten Ölpalmen werden selbst bei intensivster Ausbeutung in absehbarer Zeit nicht vernichtet werden können, wie das z. B. der afrikanischen Kautschukwälder sicheres Ende sein wird.

Der Wert der jährlichen Ausfuhr ihrer Produkte beläuft sich für ganz Westafrika etwa auf 50 000 000 Mk.

Aus Kamerun wurden 1903 nahezu 11 000 000 *kg* Palmkerne im Werte von 2 255 000 Mk. und rund 3 000 000 *kg* Palmöl im Werte von 1 038 000 Mk. exportiert, aus Togo im gleichen Jahre nahezu 5 000 000 *kg* Palmkerne im Werte von 818 000 Mk. und $1^1/_4$ Million Kilogramm Palmöl im Werte von 405 000 Mk. Beim Kameruner Export überstieg der Wert der Produkte der Ölpalme denjenigen aller übrigen Ausfuhrprodukte zusammen; desgleichen in Togo.

Obige Ziffern geben uns erst die Ausfuhrwerte an; hierzu kommt noch der Konsum im Lande selbst. Da die Kerne wenig verwendet werden, ist hierbei nur der Ölverbrauch in Betracht zu ziehen, den Preuss[1]) auf Grund sorgfältiger Berechnung zu 5 470 000 *kg* für Kamerun und 2 700 000 *kg* für Togo pro Jahr eingeschätzt hat.

Beim Roden des Urwaldes zur Anlage von Plantagen, beim Schlagen des Busches für die Kleinfarm, bei der Säuberung der Wege: überall wird die kostbare Palme von Weissen wie von Schwarzen geschont.

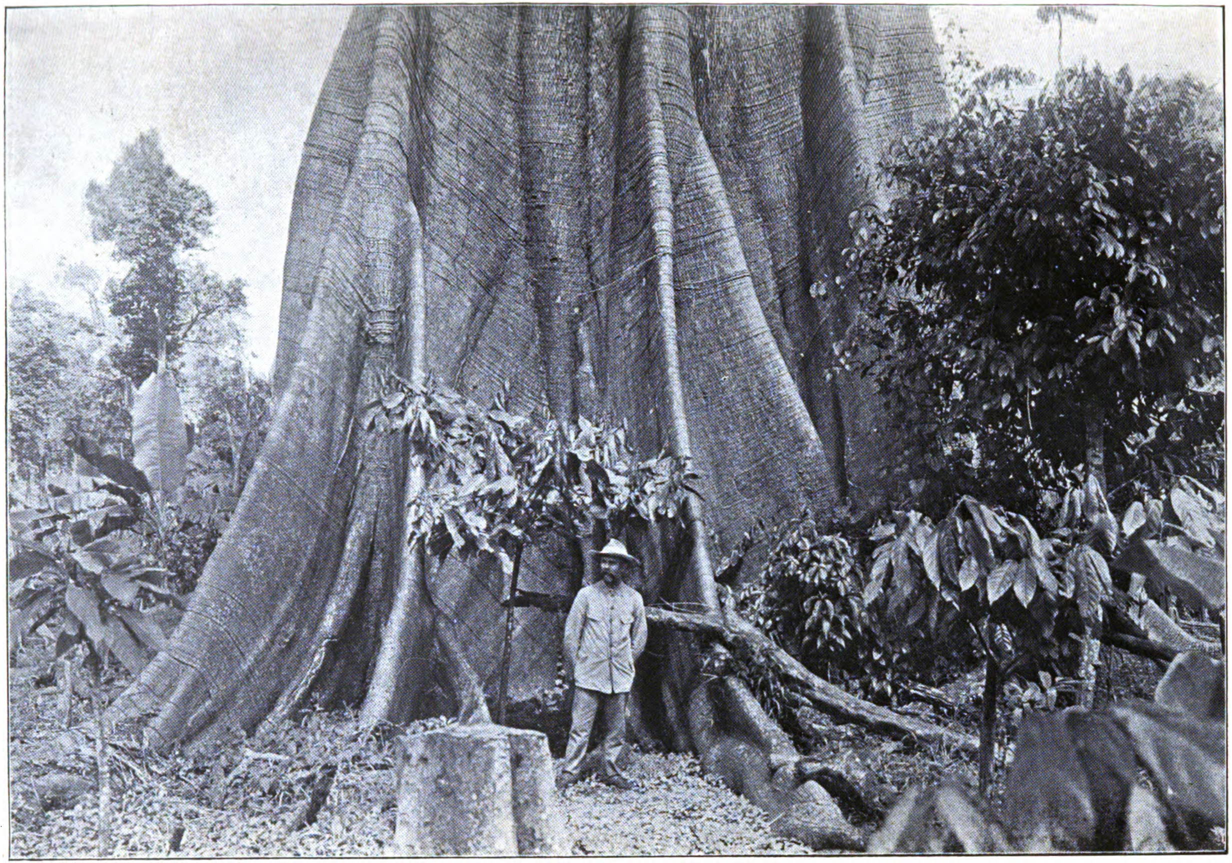
In den Kakaopflanzungen am Kamerunberge ragen die mächtigen, schlankstämmigen Ölpalmen als einzige Reste des Waldes über die neuen Kakaohaine weit empor; die jungen Niederlassungen am Sanaga und an anderen Strömen Kameruns zeigen uns freundliche Dörfer inmitten von Palmenhainen, die man durch rationelle Auslichtung des Waldes gewann, ohne für ihre Anzucht einen Finger rühren zu müssen. In den Gebirgen Togos treffen wir fast alle

1) Siehe die unten zitierte Arbeit.



*Busse phot.*

I. Schibäume *(Butyrospermum Parkii)* in der Steppe bei Hō (Togo).
Rechts hineinragend *Afzelia sp.*



*Busse phot.*

II. Basis eines Kapokbaumes *(Ceiba pentandra)* in Moliwe (Kamerun).



Busse phot.

III. Ölpalmenhain bei Noëpe (Togo).



*Busse phot.*

IV. Fliegendes Palmweinlager in der Steppe bei Amussukovhe (Togo).

Arten von Feldfrüchten zwischen den geschonten Palmen des Waldes, der einstmals jene fruchtbaren Täler erfüllte.

In beiden Ländern findet sich die Ölpalme wild, verwildert und in Halbkultur; denn von einer eigentlichen Kultur des Baumes ist bisher noch nirgends die Rede.

Wie weit die von uns heute mit Fug und Recht als „wild“ angesprochenen Ölpalmen nur Reste und Folgen ehemaliger, vielleicht sehr weit zurückliegender Besiedelung darstellen, müsste von Fall zu Fall untersucht werden. In vielen Fällen wird — namentlich in Kamerun, dessen glückliche klimatische Verhältnisse eine üppige Regeneration des Waldes ermöglichen — eine derartige Feststellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein. Als z. B. vor kurzem in der Moliwepflanzung bei Victoria ein neues Haus für den Pflanzungsleiter gebaut werden sollte, wurde die als Platz ausersehene Kuppe eines Hügels von ihrer dichten Waldbedeckung befreit. Kein Mensch hätte ahnen können, dass dieser dichte, hochstämmige und von Lianen durchwirkte Wald eine sekundäre Bildung war, wenn nicht zur Anlage eines Weges ein vertikaler Abstich des Bodens gemacht worden wäre, auf dem man bei ca. 2 *m* Tiefe viele Topfscherben, die sprechenden Zeugen alter Wohnstätten, hervorzog. Die zahlreichen Ölpalmen des Waldes allein wären mir nicht beweiskräftig gewesen, weil nicht nur der Mensch, sondern auch Tiere zur Verbreitung unserer Pflanze beitragen.

An der Kameruner Küste traf ich vielfach die Ölpalme in zahlreichen Exemplaren verschiedenen Alters hart am Strande im Walde zerstreut, an Stellen, die ihrer Lage und Beschaffenheit nach niemals von menschlichen Wohnungen besetzt gewesen sein konnten. Hier mögen die dauerhaften Früchte durch Bäche und Ströme herbeigeführt und von den Fluten des Ozeans unablässig angeschwemmt werden. Reine und dichte Bestände von Ölpalmen findet man meines Wissens im Kameruner Küstenland nicht; die Häufigkeit ihres Auftretens im Walde hängt von verschiedenen Faktoren, vornehmlich aber von der Höhe der Laubbäume und von der Dichtigkeit des von ihren Kronen gebildeten Schattendaches ab. Als Durchschnittsziffer, die aber keineswegs auf Allgemeingültigkeit Anspruch machen darf, führe ich an, dass der gesamte Ölpalmenbestand des 15 000 *ha* betragenden Pflanzungsgebietes der „Westafrikanischen Pflanzungsgesellschaft Victoria“ auf 200 000 Bäume geschätzt wird.[1])

Es wäre eine höchst verdienstvolle Arbeit, die topo-

1) Nach mündlicher Mitteilung des Herrn Dr. Esser. Die Palmweinfabrikation ist den Arbeitern der W. A. P. V. untersagt.

graphische Verbreitung der Ölpalme in Kamerun mit besonderer Berücksichtigung der einzelnen Varietäten, ihrer Erträge, der Abhängigkeit ihres natürlichen Vorkommens und der Schnelligkeit ihres Wachstums von Standort, Boden und Witterung zu studieren. Zweifellos würde man dabei zu praktisch wichtigen Resultaten gelangen.

Durch Preuss[1]) wissen wir für Kamerun und durch Gruner[2]) für Togo, dass es in diesen beiden Ländern verschiedene Varietäten der Ölpalme gibt, unter denen sich je eine Form, die „Lisombe“ in Kamerun und die „Kludé“ (oder „Agode“) in Togo, durch hohen Fettgehalt sowie durch geringe Stärke der Samenschale vor allen anderen bisher bekannten Formen auszeichnet. Beide kommen nur in vereinzelten Exemplaren vor, bezw. ihr Vorkommen wird aus Fetischgründen sogar verheimlicht (Togo).

Es ist sehr erwünscht, dass diese Forschungen der beiden bekannten Afrikaner Erweiterung und Nachahmung finden möchten, damit bei Inangriffnahme einer rationellen Ölpalmenkultur nur solche Varietäten verwendet werden, von denen von vornherein hohe Erträge zu erwarten sind.

Die Ausbeutung der Ölpalme für den Handel ist überall abhängig von Verkehrswegen und Transportmitteln. Das zeigt sich am besten in Togo, wo grosse Bestände im Innern, z. B. im Atakpamebezirk, ausschliesslich dem lokalen Ölbedarf der Eingeborenen dienen oder aber der Palmweinfabrikation verfallen, weil keine Möglichkeit besteht, Öl oder Kerne zur Küste zu bringen. Die Bahn Lome-Palime und ihre Fortführung nach Atakpame werden hierin Wandel schaffen.

In Togo treffen wir die Ölpalme als natürlichen Bestandteil der Galeriewälder oder sonstiger lichter Mischwälder, wie sie an den Gebirgsabhängen oder in feuchtgründigen, nichtsumpfigen Niederungen häufig sind. In den spärlichen Resten ursprünglichen, dichten Regenwaldes, wie z. B. in der Kameschlucht bei Misahöhe, tritt die Palme zurück. Wir treffen sie ferner in älteren Exemplaren als Relikte des Waldes in frisch gerodetem Kulturland und zwischen ihnen Mais, Bananen, Yams, Maniok, Baumwolle usw. Nach Gruner werden bei Anlage von Maisfeldern auf ehemaligem Wald- oder Buschland, Palmkerne zwischen die Getreidereihen gesteckt, um rechtzeitig für jungen Nachwuchs zu sorgen.

Mehr oder weniger reine und dichte Bestände dagegen stellen

1) Preuss, Die wirtschaftliche Bedeutung der Ölpalme. Tropenpflanzer 1902, S. 450 ff.

2) Gruner, Die Ölpalme im Bezirk Misahöhe, Togo. Ebenda 1904, S. 283 ff.

die Ölpalmenhaine dar, die man in den Küstenbezirken passiert (siehe Taf. III). An den Strassen von Lome zum Agugebirge und vom Haho zum Mono kann man oft eine Stunde und länger durch jene wundervollen, kühlen Haine wandern, empfangen und begleitet von dem ihnen eigenen, unbeschreiblich feinen Fliederduft und beschattet von den mächtigen Wedeln, die sich beiderseits über dem Wege wölbend, ihn zu einem lebenden Kreuzgange umformen. Zwischen den Resten der abgestorbenen Blattbasen siedeln sich zahlreiche Epyphyten, namentlich zierliche Farne an, die vom Boden bis zur Krone die braunen Stämme freundlich bekleiden. Der Marsch durch diese Palmenhaine war mir immer von neuem ein hoher Genuss.

Wo ein Fruchtbündel nicht geerntet worden war, und freiwillige Aussaat stattgefunden hat, spriesst nach einigen Monaten ein kräftiger Rasen von Hunderten dichtstehender, kleiner Palmenpflänzchen im Schatten des Mutterbaumes auf — ein ungemein wichtiger Vorzug vor anderen Nutzpflanzen, deren Regeneration eifriger Pflege und Sorgfalt bedarf. Droht der sie umgebende Busch die junge Palme zu ersticken, so wird er im Kreise um sie abgehauen und damit Luft und Licht geschaffen. Gleichmässig junge Bestände, in denen des dichten Schattens wegen noch keine Zwischenkultur möglich ist, werden gewissermassen als Schonreviere behandelt.

Abgesehen vom Bezirk Lome-Land traf ich die umfangreichsten Ölpalmenbestände in der Nähe der deutsch-französischen Grenze bei Kuvé, im Bezirk Anecho. Auf Kanus werden Öl und Kerne den Grenzfluss Mono abwärts geführt, wobei leider nur ein Viertel der Gesamtmenge dieser Produkte aus Togo, drei Viertel aber aus Dahomey stammen. Diese Kolonie soll ungleich reicher an Ölpalmen sein, als die deutschen Nachbargebiete; durch den Bau einer Inlandbahn haben die Franzosen bereits den Weg zur Ausnutzung dieser Reichtümer eröffnet.

In Togo bleiben, wie gesagt, zahlreiche Ölpalmenbestände vorläufig aus Mangel an Transportmitteln völlig ungenutzt, fernab von den Siedelungen werden nicht einmal die Früchte abgeerntet oder der junge Nachwuchs angeschont, die Palmen stehen vergessen und verlassen — als Unkraut am Wege[1]).

Aber nicht nur das. Wie Gruner auf Grund seiner Erfahrungen dargelegt hat, findet im Bezirk Misahöhe auch dort, wo die Eingeborenen regelmässig Palmöl produzieren, nur eine ganz ungenügende Ausnützung des Öles und namentlich der Kerne statt. „Mehr als zwei Drittel des vorhandenen Öles,“ sagt Gruner, „ver-

1) Vergl. auch den Bericht des Oberleutnant Smend im „Deutschen Kolonialblatt“ XVI (1905), S. 602. (Während des Druckes erschienen.)

kommen unbenutzt oder werden von Tieren gefressen. Noch schlimmer steht es bei den Kernen, die wegen der Arbeit des Aufklopfens der Samen und wegen ihres weit geringeren Preises im Verhältnis zu ihrem Gewicht weit weniger exportiert werden als das Öl." Verzehrt werden sie fast gar nicht, und die Ausfuhr des Misahöhe-Bezirks an Palmkernen beträgt etwa ein Viertel dessen, was produziert werden könnte. Die übrigen drei Viertel — etwa 5 Millionen Kilogramm — verrotten.

Ähnliches hat uns Preuss aus Kamerun vorgerechnet[1]) und dabei gezeigt, dass in beiden Kolonien zusammen dem Nationalvermögen etwa 6 Millionen Mark durch die ungenügende Ausnützung der Ölpalme jährlich verloren gehen. Mit vollem Recht hat Preuss für Kamerun die Nachpflanzung von Ölpalmen im Bereiche guter Verkehrsstrassen und Wasserwege empfohlen, um zunächst auf diese Weise zur Hebung des Exports von Ölpalmenprodukten beizutragen. Wie er gezeigt hat, würde der Neger dabei ein ganz erträgliches Geschäft machen, da ihm der regelrecht bepflanzte Hektar über 1000 Mk., also einen höheren Ertrag als beim Kakao einbringen würde.

Die Anlage von Ölpalmenpflanzungen durch den Europäer dagegen kann erst dann in Frage kommen, wenn wir über Maschinen verfügen, mittels deren das Palmöl möglichst vollständig aus den Früchten extrahiert, ferner die harten Samenschalen zertrümmert und endlich die Kerne ausgelesen würden[2]).

Wir haben bisher die Ölpalme nur als Lieferantin von Öl[3]) und Palmkernen, also mit Rücksicht auf ihre wirtschaftliche Bedeutung, betrachtet. Unter dem Einfluss des Verkehrs mit diesen beiden Produkten steht das öffentliche Leben in Lome und seiner Zufuhrstrassen aus dem Innern.

Aber die Ölpalme liefert dem Togoneger nicht nur das zum Bereiten der täglichen Speise unentbehrliche Fett und in den Küstendistrikten durch Verkauf ihrer Produkte Geld zum Einkauf eingeführter Bedarfsgegenstände, nicht nur in Gestalt ihrer Wedel und

1) Die Arbeiten von Preuss und Gruner möchte ich jedem, der sich über die Bedeutung der Ölpalme für Westafrika informieren will, angelegentlich zur Lektüre empfehlen.

2) Bekanntlich hat sich das Kolonialwirtschaftliche Komitee alsbald bemüht, diese Frage durch Aussetzung eines Preises für eine leistungsfähige Maschine zu fördern. Wie weit diese Bemühungen bis jetzt von Erfolg gekrönt sind, ist mir nicht bekannt geworden.

3) Über die in Kamerun und Togo üblichen Verfahren der Gewinnung von Palmöl haben Preuss und Gruner schon berichtet. Ich verweise daher auf die zitierten Mitteilungen.

Blattrippen Material zum Bau der Hütten und Zäune und zur Fertigung der Dächer, sondern auch ein Genussmittel, das in Leben und Sitten der Evhe-Leute die grösste Rolle spielt: den Palmwein („edéha"[1]).

Man braucht sich nur auf dem Marsche von der Küste landeinwärts den Ölpalmengebieten zu nähern, um sofort auf den Märkten an der Strasse jenen eigenartigen Mostgeruch zu verspüren, der ein untrügerisches Zeichen für die Stätten der Palmweingewinnung ist.

Wie in Ostafrika *Cocos* und *Hyphaene* zur Weingewinnung unmittelbar unterhalb der Krone angezapft werden, so ersteigt auch der Kameruneger die höchsten Ölpalmenstämme, um ihre Gipfel anzubohren und seine Kalebasse zur Aufnahme des geschätzten Saftes anzubringen.[2])

Der Togoneger macht sich die Sache leichter; er fällt die Palme, sobald er das Bedürfnis nach Palmwein fühlt. Erst zehn Tage nach dem Fällen — so wurde mir in Amussukovhe gesagt — wird mit der Anzapfung begonnen. In den wagerecht liegenden Stamm wird auf der Oberseite ein rechteckiges Loch von wechselnder Grösse und Tiefe geschlagen (in einigen Fällen mass ich Länge und Breite zu ca. 20 × 8 *cm* und Tiefe von 10—12 *cm*). In dieser Höhlung sammelt sich allmählich der Palmsaft und wird dann durch ein am Grunde angebrachtes Bohrloch unten abgezapft. Bisweilen sah ich, dass die frische Höhlung mit einer aus Palmblattrippen hergestellten schwelenden Fackel ausgesengt wurde — eine Prozedur, für die sich manche Erklärung geben liesse, ohne dass man damit vielleicht dem eigentlichen Zwecke auf den Grund käme. Schon Stämme von 2 *m* Höhe (bis zu Beginn der Krone gerechnet) werden für die Palmweingewinnung geschlagen.

Der junge Palmwein bildet am ersten Tage ein zwar recht süsses, aber durchaus angenehmes und erfrischendes Getränk. An den ersten beiden Tagen befindet er sich im Stadium stürmischer Gärung[3]), die am dritten erheblich nachlässt und am vierten beendet ist. Gleichzeitig mit dem Abflauen des Gährungsprozesses wird der anfänglich vorhandene, angenehme Mostgeruch durch deutliches Auftreten von Schwefelwasserstoff mehr und mehr verdeckt. Das Getränk ist vom zweiten Tage an reich an Alkohol und darf dann nach den Geboten des Fetisch nur noch mit Wasser verdünnt getrunken werden.

1) Von „Edé" oder „Detí" = die Ölpalme.

2) In der Yaunde-Sprache heisst die Ölpalme „alén", ihr Fruchtstand „itóng", die Frucht „shub-itóng", der Same „bang-itóng", die Fruchtschale „ishúk" und das Palmöl „mbóan".

3) Material der betreffenden Hefe habe ich an Herrn Prof. P. Lindner in Berlin zum näheren Studium übersandt.

Eintägigen Palmwein habe ich auf meinen Märschen oft mit grossem Genuss getrunken und niemals eine schädliche Wirkung davon verspürt. Meine anfängliche Abneigung wurde durch die Sauberkeit der dargebotenen Gefässe wie durch die Liebenswürdigkeit der hübschen Kinder, die den Wein auf den ersten von mir berührten Märkten feilhielten, schnell überwunden.

Stellenweise ist der Palmwein ausserordentlich billig (1—2 Liter kosten unverdünnt 5 Pfg.), sogar billiger als Wasser! Diesen Fall erlebte ich im Januar d. J. in Kuwé unweit der Grenze von Dahomey, wo es Palmwein in Menge gab, während das Wasser über eine Stunde weit herbeigeschafft werden musste und noch dazu schlammig und ungeniessbar war.

Liegen die Palmenbestände in beträchtlicher Entfernung von den Siedelungen, so werden nicht selten fliegende Palmweinlager errichtet, die nach Beendigung der Weingewinnung wieder verlassen werden. (S. Taf. IV).

Ehe ich den Gegenstand verlasse, möchte ich noch bemerken, dass nach den Informationen des Herrn Dr. Gruner bei den verschiedenen Varietäten Frucht- und Ölreichtum einerseits und Ergiebigkeit an Palmwein andererseits keineswegs zusammenfallen, dass aber im Innern Togos die Palme vielfach nur zum Zwecke der Weingewinnung angebaut wird. Bei der Einführung einer rationellen Ölpalmenkultur in Togo wird man diesem Umstande gebührende Berücksichtigung zuteil werden lassen müssen.

Wie ich oben erwähnte, befindet sich das speziellere Studium der Ölpalme trotz der exzeptionellen Bedeutung dieser Pflanze leider noch in den Anfangsgründen und es ist nur dringend zu wünschen, dass hierin bald ein Wandel eintrete. Endlich möchte ich noch die Einführung der Ölpalmenkultur nach Deutsch-Ostafrika in grösserem Massstabe nachdrücklich empfehlen.

* * *

Meine Herren! Absichtlich habe ich die wichtigsten Fragen der Landwirtschaft der Eingeborenen und der Plantagenkultur in Togo und Kamerun heute kaum berührt. Einmal, weil diese Fragen nicht beiläufig erledigt werden können, sondern eine gründliche und eingehende Erörterung verlangen, zweitens weil diese Erörterung an und für sich mindestens einen Abend füllen würde, und drittens endlich, weil es mir zweifelhaft erscheint, ob eine pharmazeutische Vereinigung der rechte Ort für ein solches Thema wäre.

Nur soviel möchte ich sagen: Die Zeit, in der man unsicher tastend an die wirtschaftliche Nutzbarmachung der Kolonien heranging, die Zeit der gewagten landwirtschaftlichen Experimente ist

vorüber. Es herrscht jetzt wohl völlige Klarheit darüber, was man unter den gegebenen Bedingungen aus dem einen oder dem anderen unserer Länder herausholen kann, es herrscht Klarheit darüber, welche Bahnen man einzuschlagen hat, um die vorhandenen Werte zu erhöhen und neue Werte zu schaffen.

Abgesehen von politischen Zwischenfällen, ist es nur eine Personalfrage, ob der Fortschritt auf diesen Bahnen gefördert oder gehemmt werden wird.

Wir haben zu unterscheiden zwischen den grossen, in wirtschaftlicher Hinsicht grundlegenden Kulturaufgaben, und der Kleinarbeit, die nebenhergehend Lücken füllt und vielseitig ergänzend zur Vermehrung der Produktion und des Wohlstandes beiträgt. Bei liebevollem und sorgfältigem Studium der natürlichen Schätze eines Landes wird man gerade auf dem letzteren Arbeitsfelde noch zahlreiche neue Quellen zur wirtschaftlichen Hebung entdecken, manche neue Kultur wird erstehen, so manche Pflanze wird, gehegt und gepflegt, reichen Gewinn abwerfen, mancher Baum und Strauch, der heute nicht mehr und nicht weniger darstellt als — Unkraut am Wege.

---

## 540. Th. Peckolt-Rio: Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Eingegangen am 5. Juli 1905.

---

### Euphorbiaceen (Fortsetzung).

#### Johannesia princeps Vellozo.

In allen tropischen Küstenstaaten vorkommend. Die häufigste Benennung ist die indianische: Anda-assú—Grosser Andabaum (Anda ist kein Tupywort, wahrscheinlich korrumpiert von Acanga—Kopf, zufolge der Fruchtform). Die Brasilianer benennen sie auch: Cocó de purga—Purgiernuss, Purga de cavallo—Pferdepurganz, Purga de gentio—Indianerpurganz, Fruta de arará—Ararápapageifrucht, Fruta de Cutia—Cutiafrucht (die Kerne sind ein Lieblingsfressen der Dasyprocta Aguti Illig).

Nicht hoher, doch dickstämmiger Baum mit grosser, dichtbelaubter Krone. Die Blätter sind drei- bis fünf-, selten siebenteilig; Lappen oval, verkehrt eirund und elliptisch, kahl, glänzend grün. Blütenstand monözisch, in reichblütigen Rispen, Blüten gelblich. Grosse eiförmige Steinfrucht mit festem, fleischigem Exokarp, holzigem, steinhartem Endokarp mit zwei länglich-ovalen Fächern, in jedem ein Same.

Der Baum ist in allen seinen Teilen vom Volke als Heilmittel geschätzt, wird vielfach angebaut, gedeiht auf jedem für Nahrungsmittel untauglichen Boden und widersteht der monatelangen Dürre einiger Nordstaaten. Durch Stecklinge gepflanzt, liefert er schon in 6 Jahren Früchte. Er wird nie blattlos, ist deshalb auch als Schattenbaum geschätzt, doch wenig dazu benutzt.

Die Untersuchungen wurden in Cantagallo, wo reichliches Material zu erlangen, 1860 bis 1864 ausgeführt; doch gelang es mir damals nicht, ein kristallinisches, organisches Produkt zu erlangen, wahrscheinlich aber ist ein solches Produkt vorhanden. Nachstehend eine Tabelle der gefundenen Substanzen:

| In 1000 *g* | Frische reife Samen *g* | Lufttrockene reife Samen *g* | Frische Blätter *g* | Frische Stammrinde *g* | Frische Pfahlwurzelrinde *g* | Frische kleine Wurzelknollen *g* | Frische grosse Wurzelknollen *g* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 533,970 | 40,000 | 840,000 | 400,000 | 562,500 | 934,340 | 558,333 |
| Fettes Öl | 290,000 | 485,175 | 11,834 | 1,600 | — | — | 2,000 |
| Wachs | — | — | 1,666 | 1,900 | 0,174 | — | 0,063 |
| Weichharz | — | — | — | — | 1,542 | 0,580 | 1,562 |
| Harz | — | — | 0,417 | — | 2,700 | — | — |
| α-Harzsäure | 0,228 | 0,470 | 0,416 | — | — | — | — |
| β-Harzsäure | 0,342 | 0,705 | 3,750 | 1,510 | — | — | — |
| γ-Harzsäure | 3,997 | 8,235 | 7,250 | 2,400 | 1,666 | 1,370 | 2,962 |
| Beissstoff, amorpher | — | — | 0,200 | — | — | — | — |
| Bitterstoff, amorpher | — | — | 0,960 | 0,120 | 0,250 | — | 0,125 |
| Andasäure | — | — | 0,295 | — | — | — | — |
| Andagerbsäure | — | — | 5,295 | 0,380 | 0,333 | 0,940 | 0,290 |
| Gallussäure, krist. | — | — | 0,257 | — | — | — | — |
| Eiweissstoffe | 30,472 | — | 7,325 | 2,500 | 3,702 | 2,925 | 2,490 |
| Roter Farbstoff | — | — | 1,227 | — | — | — | — |
| Stärkemehl | — | — | — | 41,544 | 46,430 | 1,720 | 7,780 |
| Glukose | 3,570 | — | } 32,950 | 1,280 | 1,800 | 5,110 | 5,555 |
| Extraktivstoffe | 23,108 | — | | 6,100 | 6,750 | 5,100 | 40,495 |
| Extract. aquos., Schleim usw. | 124,517 | — | 36,388 | 13,380 | 148,927 | 18,482 | 38,250 |
| Asche | 38,836 | — | 50,000 | 100,000 | 46,880 | 40,000 | 40,100 |

**Früchte.** Diese sind das wichtigste Produkt des Baumes; sie reifen im Februar, sind im frischen Zustande rundlich und eirund, 12 *cm* lang und haben in der Mitte 11 *cm* Durchmesser. Exokarp festfleischig, grau- bis bräunlich-grünlich, dicht besetzt mit hellbräunlichen Wärzchen, 1 *cm* dick, im Durchschnitt weissgelblich, sogleich braun werdend. Endokarp holzig, steinhart, zweifächerig, in jedem Fache ein länglich-runder Same von $3^1/_2$ *cm* Länge und 2 *cm* Durchmesser, umgeben von einer hellbraunen, zerbrechlichen, auf der Innenseite mit zartem, weissem Parenchym bekleideten Samenschale. Der Kern ist weiss, leicht schneidbar, geruchlos, von mandelähnlichem Geschmack, dann etwas ekelerregendem Nachgeschmack.

Die frischen Früchte wiegen 220—265 *g*; grössere sind selten, ein solche wog 345 *g*. Eine 263 *g* wiegende Frucht hatte:

| | |
|---|---|
| Exokarp . . . . . . . . | 180,974 *g* |
| Nuss ohne Samen . . . . | 66,860 „ |
| Samen . . . . . . . . . | 15,166 „ |

Die ölreichen Samen sind offizinell und ein vielfach benutztes Volksheilmittel, sowohl in Substanz, als auch in Emulsion, doch vorzugsweise das aus denselben erhaltene fette Öl. Wenn die Samen in Emulsion verordnet sind, muss vorher der Embryo entfernt werden, welcher toxisch wirkt, wahrscheinlich eine dem Rizin analoge Substanz, welche mir damals noch nicht bekannt war. Wird die Emulsion mit dem Embryo bereitet, so verursacht sie Erbrechen, Kolik, Blutdiarrhöe mit Tenesmus, Harnverhaltung usw.

Zwei Samen zu 120 *g* Emulsion mit 30 *g* Zucker, zwei- bis dreimal täglich einen Esslöffel voll genommen; bei Hydrops zweistündlich. Ein beliebtes Drastikum beim Volke ist: zwei Samen schwach geröstet, mit gleichen Teilen Zucker angestossen und auf einmal genommen. Bei Tieren, besonders Pferden und Mauleseln, werden vier Samen zu einer Purganz genommen. Als Abführmittel bei Hydrops, Gelbsucht, Leberleiden, Skrofeln, Menstruationsstockungen usw. Das Öl wird in folgenden Dosen gegeben: Als Laxativum 50 Tropfen mit Zucker, als Drastikum 10 *g* mit Bouillon. Bei Hydrops zweimal täglich 20 Tropfen, jeden Tag steigend mit zwei Tropfen, bis jedesmalige Dosis 60 Tropfen. Bei Menstruationsstockungen dreimal täglich 6 Tropfen, nach und nach steigend bis 12 Tropfen.

Die toxische Substanz ist wie im Rizinusöle nicht in dem durch Petroläther oder Äther, noch durch Pressung erhaltenen Öle vorhanden.

Die frischen Samenkerne lieferten durch dreimalige kalte Pressung 24,1 pCt., mit Petroläther extrahiert 29 pCt. fettes Öl. Die nur 4 pCt.

Feuchtigkeit enthaltenden, lufttrockenen, älteren Samen mit Petroläther 48,517 pCt.; nach Berechnung hätten sie 59,738 pCt. Öl liefern müssen. Die gestossenen Samen bei 100° C. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust bemerkbar, ergaben mit Petroläther 61,68 pCt. Öl.

Das Öl hat die Konsistenz des Olivenöls, ist gelblich, transparent, das ausgepresste Öl ist von mildem Fettgeschmack, das durch Petroläther erhaltene von etwas kratzendem Nachgeschmack. Spez. Gew. + 18° C. = 0,9176. In Schädler, Technologie der Fette und Öle, und anderen Werken ist das spez. Gew. 0,927 angegeben.

Mit Schwefelsäure erhält das Öl dunkelblutrote Färbung und verdickt sich gallertartig. Wird 1 pCt. Arachisöl zugefügt, ist die Färbung braunrötlich und wird nicht gallertartig. In kaltem, absolutem Alkohol nicht löslich wie das Rizinusöl.

Herr B. Niederstädt fand bei Untersuchung dieses Öles (Ber. der Deutschen Pharm. Gesellsch. 1902):

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Jodzahl nach 1 Stunde 78,1, | | |
| nach 3 Stunden . . . | 98,4 | 98,2 |
| Säurezahl . . . . . . . | 9,8 | 9,8 |
| Verseifungszahl . . . . . | 188,92 | 190,03 |
| Esterzahl . . . . . . . | 179,12 | 180,2 |

Es ist in technischer Beziehung ebenfalls wichtig, trocknet wie Mohnöl.

Bemerkenswert sind die Harze, welche vielleicht therapeutisch wichtig sind:

α-Harzsäure, bräunlich, pulverförmig, geruchlos, von eigentümlichem, höchst unangenehmem Nachgeschmack. Verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure dunkelbraune Lösung, durch Wasser in braunen Flocken ausgeschieden. Rauchende Salpetersäure löst nicht, wird entfärbt, gewaschen ein weissgelbliches, fadenziehendes Harz. Nur löslich in Chloroform, Äther, absolutem Alkohol und Ammoniak.

β-Harzsäure, Terpentinkonsistenz, hellbräunlich, geruchlos, von ekelerregendem, lange anhaltenden kratzendem Nachgeschmack. Verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure rotbraune Lösung, mit Wasser milchige Trübung, erst nach 12 Stunden als braune Masse abgeschieden. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Azeton, absolutem Alkohol, heisser Eisessigsäure, Ammoniak und fetten Ölen. Dieses Harz verursacht den ranzigen Geschmack des durch Petroläther erhaltenen Öles und kann durch Ausschüttelung mit kaltem, absolutem Alkohol davon befreit werden.

γ-Harzsäure, dunkelbraun, pulverisierbar, geruchlos, von nicht kratzendem, doch sehr unangenehmem Nachgeschmack. Verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Mit Schwefelsäure dunkelbraune Lösung, durch Wasser sogleich braun ausgeschieden. Löslich in Azeton, Eisessigsäure, Methylalkohol, Alkohol und Alkalien.

Das frische fleischige Exokarp ist geruchlos, von fadem, schleimigem Geschmack. Rosenthal erwähnt in „Synopsis plantarum“, dass dasselbe zum Betäuben der Fische benutzt wird; ich habe trotz der sorgfältigsten Erkundigungen nie erfahren, dass dasselbe überhaupt benutzt, sondern stets weggeworfen wird. Das holzige Endokarp dient zuweilen als Kohle zu Zahnpulver.

Das weisse, wenig dauerhafte Holz des Stammes dient nicht zu Bauten.

**Blätter.** Dieselben sollen zum Betäuben der Fische dienen, doch habe ich bei mehrfachen Versuchen nie eine Wirkung beobachtet. In allen Teilen des Baumes fand ich kein Saponin; der Gerbstoffgehalt ist sehr gering. Die Blätter sind geruchlos, von schwach bitter-kratzendem Geschmack.

Fettes Öl, bräunlich, transparent, geruchlos, von ungenehmem, schwach beissend-kratzendem Geschmack. Bei + 28° C. Rizinusölkonsistenz vom spez. Gew. 0,9178. Mit Schwefelsäure schwarzbraune Färbung, schmierig verdickt. Mit Kalilauge bildet es eine rotbräunliche Seife, aus welcher durch Säure eine Fettsäure erhalten wird, welche durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol farblos erhalten werden konnte und mit Schwefelsäure rubinrote Färbung gibt. Das Öl ist löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Harz, pulverisierbar, geruch- und geschmacklos; verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure wird es geschwärzt. Löslich in Benzol, Chloroform, Äther, absolutem Alkohol und siedendem Alkohol 0,830, beim Erkalten sich ausscheidend.

α-Harzsäure, fest, geruch- und geschmacklos; verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure grasgrüne Lösung. Löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol, Methylalkohol und Ammoniak.

β-Harzsäure, Terpentinkonsistenz, geruchlos, von lange anhaltendem, sehr unangenehmem und kratzendem Nachgeschmack. Verbrennt mit lebhafter Flamme und tränenreizendem Rauch ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure färbt sie sich rot, dann bräunliche Lösung gebend. Löslich in Chloroform, Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak.

γ-Harzsäure, fest, von unangenehmem, lange anhaltendem, kratzendem Nachgeschmack, geruchlos, doch beim Erhitzen schmilzt

sie mit eigentümlichem, harzartigem Geruch. Verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Mit Schwefelsäure dunkelbraune Lösung. Löslich in Azeton, Eisessigsäure, Alkohol, Weingeist und Alkalien.

Die wässerige angesäuerte Lösung des spirituösen Extraktes hinreichend mit Chloroform ausgeschüttelt, ergab nach der Verdunstung eine Masse, welche ich trotz wiederholter Lösung und Ausschüttelung nicht kristallinisch erhalten konnte, sondern stets eine zu weissrötlichem Pulver zerreibbare Masse, geruchlos, von stark beissendem Geschmack, ähnlich wie Capsicum. Erhitzt verglimmt diese ohne Rückstand. In Wasser nur Spuren löslich, demselben einen mild beissenden Geschmack mitteilend; leicht löslich in Chloroform, Äther, Methylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser; letztere Lösung mit Ammoniak kein Präzipitat. Mit Mayers Reagens, Sublimat, Pikrinsäure und Tanninlösung keine Präzipitate. Die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit mit Äther versetzt, ergab ebenfalls einen amorphen Rückstand. Ich erhielt denselben nur farblos, wenn die wässerige Lösung mit Bleiazetatlösung behandelt, vom geringen Niederschlage befreit, entbleit, auf geringes Volumen abgedampft, mit Äther ausgeschüttelt, verdunstet zu einer farblosen Masse; gerieben entsteht ein weisses Pulver, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Es ist unlöslich in Petroläther und Chloroform. Benzol löst Spuren. Leichtlöslich in Äther, Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser; reagiert neutral. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat, Phosphormolybdänsäure und Tanninlösung Niederschläge.

Die saueren ausgeschüttelten Flüssigkeiten alkalisch gemacht, mit Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther usw. ausgeschüttelt, lieferten kein kristallinisches Produkt.

Das spirituöse Extrakt von 10 *kg* frischen Blättern in heissem Wasser gelöst, mit Bleiazetatlösung behandelt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit entbleit, war ebenfalls resultatlos.

Das Bleipräzipitat wurde mit hinreichendem Wasser versetzt, durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit, zur Sirupskonsistenz abgedampft, mit absolutem Alkohol geschüttelt, bis derselbe farblos blieb; dann destilliert bis der Alkoholgeruch verschwunden und mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung, destilliert und verdunstet, ergab ein mit Kristallen gemischtes Extrakt; mit siedendem Wasser verschwanden die Kristalle. Die Lösung, getrennt, wieder mit Äther ausgeschüttelt, ergab nach Verdunstung farblose Kristalle 2,570 *g*, welche die Reaktionen der Gallussäure zeigten. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand des ätherischen Extraktes bildet ein weissgelbliches Pulver, geruchlos, von mild saurem Geschmack. Auf

Platinblech erhitzt, verglimmt es unter Schwarzwerden ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure goldgelbe Lösung; Wasser zugefügt, werden gelbbräunliche Flocken ausgeschieden. Unlöslich in Wasser, in Methyl- und Amylalkohol, in Alkohol 0,830 durch Sieden löslich, beim Erkalten scheidet es sich in Flocken aus. Leichtlöslich in Äther, Essigäther, absolutem Alkohol und Ammoniak. Die alkoholische Lösung reagiert sauer; die Lösung in Ammoniak verdunstet nicht kristallinisch. Sie zeigt die Reaktion einer Harzsäure, doch schmilzt sie nicht und verflüchtigt sich ohne Flamme; ich habe sie vorläufig als Andasäure notiert.

Die Gerbsäure, welche nur in geringer Menge in der Wurzel, in der Stammrinde nur in Spuren vorkommt, ist karmesinrot, pulverisierbar, von stark styptischem Geschmack. Erhitzt bildet sie eine voluminöse Kohle. Leichtlöslich in Alkohol und Wasser. Die Lösung gibt mit Eisensalzen tiefschwarze Färbung, mit Barytwasser olivenrötliches Präzipitat; die über dem Präzipitate befindliche farblose Flüssigkeit färbt sich nach einigen Minuten dunkelgrün. Mit Brechweinstein rotgelbliches, Cinchoninsulfat voluminöses rötliches, Zinnchlorid schmutzig-gelbrötliches, Leimlösung käseartiges Präzipitat.

Farbstoff. Ziegelrotes Pulver, geruchlos, von styptischem Nachgeschmack. Erhitzt bildet es eine kompakte Masse, Aschenspuren hinterlassend. Mit Schwefelsäure schwarzbraune Lösung, wird durch Wasser in dunkelbraunen Flocken ausgeschieden. In siedendem Wasser ist es unlöslich, durch Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak schnelle Lösung. Löslich in Essigäther, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak. Die spirituöse Lösung gibt mit Eisenchlorid schwarze Färbung, mit Zinnchlorid rotes Präzipitat, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt der Gerbsäure (?).

**Stammrinde.** Einige hiesige Autoren, Dr. Nicolaú Moreira (Vocabulario das arvores Brasileiras), Dr. Chernowitz (Formulario e Guia medica, Jornal de Agricultura e Andere) berichten, dass der Baum Milchsaft liefert. Dieselben haben es wahrscheinlich, ohne sich persönlich zu überzeugen, einem früheren, mir unbekannten Berichterstatter nachgeschrieben, dann ist es in den europäischen Werken aufgenommen. Piso, S. 73, und Marcgrave, S. 140 in Historia naturalis Brasiliae 1648, und Martius in System. Mater. medic. brasil. 1843 erwähnen diese Eigenschaft nicht. Der Baum enthält keine Spuren von Milchsaft.

Die frische Rinde ist geruchlos, von langanhaltendem, ekelerregendem, die Geschmacksnerven abstumpfendem Geschmack. Die Epidermis ist $^1/_2$ *mm* dick, krustig, weissgrau, mit gelben und hellgrünen Flechten, die Unterseite ist gelb, dann folgt eine 2 *mm* dicke gelbrötliche Zone, aus welcher sparsam blutrote Tröpfchen hervor-

quellen. Der 10—12 *mm* dicke Rindenkörper ist gelbbräunlich, mit einer sehr zarten, festhaftenden gelben Bastschicht, welche vorzugsweise den unangenehmen Geschmack besitzt. Ich erhielt kein kristallinisches organisches Produkt. Bitterstoff in sehr geringer Menge; ebenso Gerbsäure, welche nur in dem sehr wenig vorhandenen blutroten Saft war, ein ähnliches Produkt des blutroten Saftes einiger Crotonarten.

Fettes Öl, gelblich, dickflüssig, geruchlos, von höchst widerlichem Geschmack. Mit Schwefelsäure rotbraune Färbung, wird dann geschwärzt und bildet eine klebende Masse. Ist löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

β-Harzsäure, braun, von kratzendem, gewürzhaftem Nachgeschmack, angenehmem Geruch, verbrennt mit sehr lebhafter Flamme und aromatischem Rauche ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure dunkelbraune Färbung, die Säure blutrot, gerührt, braune Lösung. Löslich wie β-Harzsäure der Blätter.

γ-Harzsäure, fest, dunkelbraun, von unangenehmem, lange anhaltendem, kratzendem Nachgeschmack, geruchlos, doch beim Erhitzen schmilzt sie mit harzartigem Geruch. Verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Mit Schwefelsäure dunkelbraune Lösung. Löslichkeit wie γ-Harzsäure der Blätter.

Die Rinde wird nur in der Veterinärpraxis benutzt. Schwach geröstet und gepulvert bei Fressmangel des Hornviehs, der Pferde und Maultiere, ein Esslöffel voll zweimal täglich dem Futter zugemischt.

Die Ziegen benagen die Rinde der Bäume. Piso gibt an, dass die frische gestossene Rinde zum Betäuben der Fische benutzt wird.

**Pfahlwurzel.** Die frische Rinde derselben ist braun, korkartig, kleinwarzig, mit mehr oder weniger hervortretenden Längsrinnen. Rindenmark porös, bis 2 *cm* dick, hellorangegelb, geruchlos, von sehr unangenehmem Geschmack. Wird vom Volke als Drastikum angewandt. Das Pulver der getrockneten Rinde für Erwachsene 10—15 *g* mit Zucker, für Tiere 50—80 *g*.

Den Kindern wird das Stärkemehl als Gomma de anda-assú gegeben, je nach dem Alter 0,25—1 *g*. Wirksam zufolge des Harzgehaltes.

Ich erhielt einen amorphen, farblosen Bitterstoff, wie bei den Blättern erwähnt. Weisses, nicht kristallinisches Pulver, geruchlos, von kratzend-bitterem Geschmack; erhitzt schmilzt und verglimmt es ohne Rückstand. Löslich in Äther, Essigäther, Amyl- und Methylalkohol, Alkohol und Wasser. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat und Phosphormolybdänsäure Niederschläge, doch mit Tanninlösung keine Reaktion.

Weichharz gelbbräunlich, transparent, Terpentinkonsistenz, von gewürzhaftem, langanhaltend beissend-kratzendem Nachgeschmack und angenehmem, annähernd vetiverähnlichem Geruch; verbrennt mit sehr lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure wird es geschwärzt und fest, die Säure purpurrot. Löslich in Petroläther, Benzol, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol. Wirkte bei einem Erwachsenen in der Dosis von 0,05 *g* abführend.

Harz braun, von eigentümlich harzigem Nachgeschmack, dann ein langanhaltendes kratzendes Gefühl im Schlunde verursachend; geruchlos, doch beim Erhitzen schmilzt es mit etwas weihrauchähnlichem Geruch. Verbrennt mit lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure wird es geschwärzt, die Säure rotbraun. Löslich in Chloroform, Äther, Methylalkohol und Alkohol. Wirkte in der Dosis von 0,5 *g* abführend.

Harzsäure braun, pulverisierbar, geruch- und geschmacklos. Verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Löslichkeit wie γ-Harzsäure der Blätter. Sie wirkt nicht abführend. Die Gerbsäure gibt mit Eisensalzen schwarze Färbung.

**Wurzelknollen.** Bei allen älteren Bäumen enden die Wurzelausläufer mit knollenartigen Anschwellungen, die dünneren bis daumendicken Ausläufer besitzen nur eine kleine Knolle von Wallnuss- bis Hühnereigrösse. Sie sind hellbräunlich, leicht schneidbar und sehr wasserreich. Die dickeren, bis kinderarmdicken Wurzeläste bilden am Ende eine Reihe von 2, 3, öfters 4 mehr oder weniger grossen, länglich-rundlichen Knollen. Diese werden in den Nordstaaten, besonders Ceará, bei Hungersnot, verursacht durch acht Monate und länger anhaltende, alle Kulturpflanzen vernichtende Dürre, vom Volke ausgegraben und als Nahrung benutzt. Ein ärmlicher Ersatz, welcher, längere Zeit genossen, Krankheiten verursacht. Die Einwohner wandern zu Tausenden aus nach den nicht der Dürre ausgesetzten Staaten; vorzugsweise bilden sie eine Hilfe der an Arbeitern mangelnden Kautschukbereitung im Staate Amazonas, wohin sie von der Regierung kostenfrei befördert werden. Die kleinen Knollen werden nicht genossen, doch gekocht dem Viehfutter beigemischt. In den nicht der Dürre ausgesetzten Staaten werden die Knollen nicht benutzt. Einer der dickeren Wurzeläste, welchen ich ausgraben liess, endete mit vier Knollen, rosenkranzartig aufeinander folgend, durch 3 *cm* lange Verengerungen von 8 *cm* Durchmesser getrennt. Die erste und zweite Knolle waren von gleicher Grösse, 71 *mm* lang, 13 *cm* Durchmesser in der Mitte, die dritte 91 *mm* lang, 18 *cm* Durchmesser, die Endknolle 87 *mm* lang, 14 *cm* Durchmesser.

Die dritte grösste Knolle wog 1300 *g*, mit bräunlicher, klein-

warziger, 1 *mm* dicker, leicht ablösbarer Epidermis; im Durchschnitt mit 7 *mm* dickem, weissem, fleischigem Rindenkörper, abgegrenzt vom Wurzelmarke durch eine zarte, gelbliche Zone. Das wasserreiche, weisse Wurzelmark ist fest, doch leicht schneidbar; an der Luft färbt sich die Schnittfläche sogleich weissrötlich mit konzentrischen, hellbräunlichen Ringen.

Das fette Öl, welches nicht in der Pfahlwurzel enthalten, ist gelbbräunlich, transparent, dickflüssig, von aromatischem, etwas cascarillähnlichem Geruch, gewürzhaftem, lange anhaltend beissend-kratzendem Geschmack. Mit Schwefelsäure dunkelrote Färbung, dann Schwärzung, die Säure hellrot. Mit rauchender Salpetersäure gelbbraune Färbung, nach einigen Stunden bildet das Öl eine gelbe, harzartige Masse. In kaltem, absolutem Alkohol unlöslich.

Weichharz, rotbräunlich, Terpentinkonsistenz, von cascarillähnlichem Geruch, sehr unangenehmem, die Geschmacksnerven abstumpfendem Nachgeschmack. Verbrennt mit sehr lebhafter Flamme ohne Rückstand. Mit Schwefelsäure rotbraune Färbung, schliesslich Schwärzung; wird fest und geruchlos. Löslich in Benzol, Chloroform, Äther, absolutem Alkohol, Alkohol 0,820 und heisser Eisessigsäure.

Harzsäure, rotbraun, fest, geruchlos, von unangenehmem Nachgeschmack. Verbrennt mit lebhafter Flamme, Aschenspuren hinterlassend. Mit Schwefelsäure violettrote Lösung. Löslich in Chloroform, Azeton, Eisessigsäure, Alkohol und Ammoniak. Die Gerbsäure gibt mit Eisenoxydulsalzen grüne Färbung.

In den kleinen Knollen wurden Wachs, fettes Öl und Bitterstoff nicht gefunden; Stärkemehl nur in Spuren, der Gerbstoffgehalt etwas grösser.

Nur die grösste Not kann diese fast wertlosen Knollen zur Nahrung benutzen. Dieselben scheinen eher dem Baume als Wasserreservoir zu dienen.

Kautschuk. Die nun folgende Gattung Hevea liefert den grössten Teil des so ungemein wichtigen Kautschuks, an welchen sich nur wenige andere Gattungen dieser Familie und nur noch wenige andere Familien beteiligen.

Dieses Naturprodukt der heissen Zone ist nach dem Kulturprodukt der gemässigten Zone Brasiliens, dem Kaffee, für die Finanzen dieses grossen Reiches der wichtigste Exportartikel, an Quantität alle Länder der Welt übetreffend. Nach Dr. Rodriguez Barbosa war der Kautschuk aus Castillea schon lange vor der Entdeckung Amerikas in Mexiko bekannt und wurde besonders von den Indianern Mayas und Nauhas benutzt; sie bereiteten daraus Fackeln, Bälle, Wasserbehälter usw. Diese Artikel bildeten einen

Teil des jährlichen Tributs, welchen die Stämme an den Atzteken liefern mussten.

Zufolge der grausamen Verfolgungen der spanischen Eroberer Mexikos flüchteten mehrere Stämme nach Mittelamerika, von welchen einige Abteilungen nach Ekuador und dem oberen Amazonengebiet gelangt sein sollen. Diese mexikanischen Abkömmlinge bildeten später die Stämme Nauhúa, Magúa, Omaúa und Omayúa; dieselben fanden in Menge Bäume, welche reichlich Milchsaft lieferten, und konnten so das ihnen bekannte elastische Produkt bereiten.

Die brasilianischen Indianer, welche den oberen Distrikt des Amazonenstromes bewohnten, besonders ein Zweig des Tupystammes, die Cambébas—Plattköpfe (bei welchen die Platycephalie gebräuchlich), bekriegten die Eindringlinge. Durch Gefangene wurde der Stamm mit der Bereitung dieses elastischen Produktes bekannt und hatte lange Zeit das Monopol eines wichtigen Tauschartikels mit der mexikanischen Benennung Ulé und Kulé.

Das Geheimnis der Bereitung wurde mit der Zeit den anderen Stämmen im Amazonenstromgebiet bekannt, verbreitete sich auch nördlich nach Goyana, wo die Caraiben die Benennung in Jeve und Heve korrumpierten; letztere adoptierte Aublet zum wissenschaftlichen Namen.

Erst im 17. Jahrhundert wurden einige Kautschukartikel durch Missionare nach Portugal gesandt. 1735 berichtete bei seiner Reise auf dem Amazonenstrom der Naturforscher Condamine über die Wichtigkeit dieses elastischen Produktes und sandte später Muster; es blieb jedoch längere Zeit unbenutzt. Dann versuchte der Chirurg Macquer aus demselben Sonden herzustellen, was im auch gelang und die er 1768 der Akademie der Wissenschaften in Paris vorzeigte. Später wurden von Grassart Röhren und von Nadler Fäden zur Bereitung wasserdichter Gewebe daraus hergestellt; doch nahm der Verbrauch keinen so bedeutenden Aufschwung wie zu erwarten. 1738 sandte der Karmelitermönch Manoel de Esperanza an die portugiesische Regierung einen Bericht über die Bereitung dieses elastischen Produktes, sowie Muster der daraus angefertigten Artikel, bestehend aus Bällen und kleinen, Kochflaschen ähnlichen Ballons mit langem Hals; letztere, mit einer Rohrkanüle versehen, konnten als Klistierspritze benutzt werden. Sie wurden in Portugal Seringa—Klistierspritze benannt und der Baum erhielt die Volksbenennung Seringueira—Klistierspritzenbaum.

Als die Portugiesen ihre Reisen zur Erforschung des Amazonenstromes machten, hatten sie zum Transport von Flüssigkeiten, besonders Wein, die in Portugal gebräuchlichen Lederschläuche, welche dort Borracha benannt werden. Dieselben wurden in dieser heissen

Zone schnell unbrauchbar, es gelang, sie durch Kautschukschläuche zu ersetzen. Die Portugiesen benannten nun auch das Rohprodukt Borracha, welche Benennung bis jetzt beim Volke in Portugal und Brasilien gebräuchlich ist; doch der Baum heisst Seringueira.

Einige Stämme an der Grenze der spanischen Besitzungen benannten das Produkt caa-chó und caa-chú, von caa —Stamm, chá und chú—tröpfelt, fliesst, weint (Stamm, welcher weint usw.); korrumpierte Benennung Cauchó der Spanier, Caoutchouc der Franzosen und Kautschuk der Deutschen.

Die Missionare, welche in dem feuchten Boden in kurzer Zeit ihre Fussbekleidung einbüssten, überzogen ihre Schuhe mit hinreichenden Lagen von Milchsaft, auf diese Weise eine dauerhafte Fussbekleidung erhaltend; später bereiteten sie Schuhformen aus Ton und bedeckten diese mit mehrmaligen Lagen von Milchsaft; waren diese getrocknet, so wurde die Form entfernt. Diese Schuhe waren in Pará ein gesuchter Handelsartikel. 1755 sandte der Gouverneur Muster an den König von Portugal, Don Jose, welcher einige seiner Stiefel schickte, um sie mit Kautschuk zu bedecken, und zu dem gleichen Zwecke wurden Tornister gesandt. Mit dem Schiffe Gaviaõ gingen die Stiefel und 2000 mit Kautschuk bedeckte Tornister nach Portugal. Es erforderte viele Jahre, ehe der Kautschuk ein solch bedeutender Exportartikel wurde, wie es jetzt der Fall ist.

Im Jahre 1825 kostete das Pfund in Pará 100 Reis (= 21 Pf.). Bis 1840 war die Bereitung eine Industrie der Indianer; es wurden nur Bälle, Spritzen und Schuhe angefertigt. Als die indolenten Indianer nicht mehr soviel Produkt lieferten wie verlangt wurde, bildeten sich Gesellschaften zur Ausbeutung der Kautschuk liefernden Wälder. Dieselben versuchten, die Indianer als Arbeiter zu benutzen, doch mit nachteiligem Erfolg, da dieselben nur nach Belieben arbeiten und noch weniger durch Aufseher in ihrer Freiheit beschränkt sein wollten. Es wurden nun freie Arbeiter angestellt, welche trotz hoher Besoldung schwer in hinreichender Anzahl zu erlangen waren. Erst im Jahre 1877 dachte die Regierung daran, die Bewohner einiger Nordprovinzen, welche durch die periodisch wiederkehrende Dürre der Hungersnot ausgesetzt und Lust zur Auswanderung zeigten, unentgeltlich nach dem Amazonengebiet zu befördern, wo dieselben von den Gesellschaften sogleich engagiert und reichlichen Verdienst hatten.

Im Jahre 1904, wo die Dürre in den Staaten Ceará, Parahyba und Sergipe viel Elend verursachte, wurden nach dem von Bolivien erworbenen Acredistrikt 100 000 Bewohner der benannten Staaten von der Regierung unentgeltlich befördert. Dieser neu erworbene Distrikt umfasst 191 000 *qkm* und hatte 1904 schon 2 600 000 *kg* Kaut-

schuk geliefert, in dem ersten Trimestre 1905 einen Wert von 4 689 602 Milreis (nach jetzigem Kurs = 334 971 Pfund Sterl.).

Die Zone unserer Bäume, welche am ergiebigsten an kautschukhaltigem Milchsaft sind, ist von hier weiter entfernt als eine Reise nach Europa, und kann ich infolgedessen nur Auszüge der hiesigen älteren Publikationen und den in den letzteren Jahren publizierten ausführlichen Berichten über brasilianische Kautschukbäume, Bereitung, Statistik usw. geben:

M. A. Biffen, Annals of Botany. Vol. XII, 1898.

Prof. Warburg, Die Kautschukpflanzen und ihre Kultur.

Dr. J. Barbosa Rodrigues, As Heveas ou Seringueiras. 1900.

Dr. J. Huber, Observacoẽs sobre as arvores de borracha de regiaõ amazonica. 1902.

Os nossos conhevimentos actuaes sobre as especies de seringueiras.

E. Ule, welcher im Auftrage des Königl. Botansichen Museums in Berlin das Amazonengebiet zur Erforschung der Kautschukpflanzen von 1900 bis 1903 bereiste, war so freundlich, mir die Separatabdrücke seiner bis jetzt publizierten botanischen Forschungen zu senden.

Leider sind noch nicht viele Exemplare seines Herbariums des Amazonengebietes bestimmt und die Flora Brasiliens mit neuen Gattungen und Arten bereichert worden. Nach den offiziellen Angaben wird in Pará von den Exporteuren in vier Sorten getrennt:

1. Borracha fina. Beste Sorte. Es wird von dem frischen Milchsaft sogleich mit grosser Sorgfalt der Kautschuk getrennt und geräuchert. Erlangt den höchsten Preis.
2. Borracha entrefina. Mittlere Sorte. Erhalten aus dem Milchsaft der ersteren Sorte, der aus Zeitmangel doch nicht sogleich in Arbeit genommen werden konnte und schon Spuren von Fäulnis zeigt.
3. Borracha grossa. Grobe Sorte. Ist nicht mit Sorgfalt bereitet, mit Asche, Sand usw. verunreinigt.
4. Borracha Sernamby. Schlechte Sorte. Eine Mischung von allen Abfällen bei der Bereitung, sowie der auf die Erde tröpfelnden und getrockneten Milch; sämtliche Rückstände werden zusammengepresst, mit drei bis vier Milchsaftlagen überzogen, getrocknet und geräuchert.

Ausführliche statistische Angaben siehe in den erwähnten Werken.

Von den älteren Exportangaben habe ich die Pfunde in Kilogramm umgerechnet. Preis stets die erste Sorte:

1840 exportierte Pará 388 260 *kg*, per Kilo 400 bis 500 Reis (1 Mk. = 500 Reis). Es wurden nur Schuhe und Spritzen exportiert.

1850 wurden schon 1 466 550 *kg*, per Kilo 800 bis 1000 Reis exportiert. Wenig Schuhe, besonders aber Ballen oder Blöcke, Klumpen von 15 bis 30 *kg*.

1854 wurden 2 682 600 *kg*, per Kilo 2400 Reis, exportiert. Keine Schuhe, nur Ballen.

1856—1857 fiel der Preis auf 800 Reis und stieg 1858 auf 1500 bis 1700 Reis. Infolge der politischen Verhältnisse in den Vereinigten Staaten Nordamerikas unterblieb der Export nach dort und wurde nur nach Europa gesandt, per Kilo 1000 Reis.

1859 steigerte sich progressiv der Export und wurden 1870 5 241 051 *kg* exportiert, per Kilo 1333 Reis.

1879 wurden 6 889 482 *kg* exportiert, per Kilo 2500 Reis. (Kurs 1 Mk. = 800 Reis.)

Der Export und Preis steigerte sich jedes Jahr, 1889 wurde per Kilo 2025 Reis gezahlt.

| | |
|---|---|
| 1891 wurde exportiert nach Europa . . . . | 14 739 520 *kg* |
| „ Nordamerika . . | 15 550 978 „ |
| blieb Stock . . . . . . . . . . . . | 1 313 000 „ |

Der Preis stieg bis 1897 auf 9575 Reis per Kilo.

1898 wurden exportiert:

| | nach Europa | nach Nordamerika |
|---|---|---|
| Fina . . . . . . . | 6 794 541 *kg* | 5 309 654 *kg* |
| Entrefina . . . . | 1 125 688 „ | 868 982 „ |
| Sernamby . . . . | 2 095 801 „ | 2 759 714 „ |

blieb Stock 1 336 000 *kg*.

Ferner wurde noch exportiert Caucho von Castilloa 1 964 627 *kg*.

Der Borracha fino erreichte den Preis von 12 970 Reis per Kilo und fiel 1899 wieder auf 9000 Reis; jetzt, im Mai 1905, beträgt er 6200 Reis, nach heutigem Kurs = 8,63 Mk. per Kilo.

Sämtlicher Kautschuk, welcher in Pará ankommt, zahlt als Munizipalsteuer ohne Sortenunterschied per Kilo 8 Reis. Der Staat erkennt nur zwei Sorten an, 1 fina und 2, 3, 4 als zweite ordinäre Sorte. Der Preis wird von der Zollkommission nach dem letzten Verkaufspreise bestimmt. Die Staatssteuer beträgt für die erste Sorte 13 pCt., für die ordinäre Sorte 1 pCt., Ausfuhrzoll 9 pCt. Sämtliche Spesen belaufen sich bis an Bord auf etwa 28 pCt.

### Hevea brasiliensis Müll.-Arg.

Diese Pflanze hat das grösste Verbreitungsgebiet aller Heveaarten, vorzugsweise auf den der Überschwemmung ausgesetzten Ländereien des Amazonenstromes und aller auf der südlichen Seite befindlichen Nebenflüsse. Am nördlichen Ufer weniger.

Volksnamen: Seringueira bôa, Seringueira verdadeira—Gute und echte S., Seringueira branca, Seringueira preta—Weisse und schwarze S. zufolge der äusseren Färbung der Rinde. Nach Ule ein 20—30, zuweilen 40 *m* hoher Baum, 1 *m* im Durchmesser. Die Blätter variieren in Form und Grösse, schmal- und breitblätterige Bäume, doch stets lang zugespitzt. Die Samen sind ähnlich den Rizinussamen, nur grösser, der Kern weiss. Die Samen werden vom Volke genossen, liefern auch ein fettes Öl; die Provinz Amazonas hatte Proben davon zur Industrie-Ausstellung 1861 gesandt. Dasselbe war wahrscheinlich durch Auskochen mit Wasser hergestellt, ist hellbräunlich, transparent, dickflüssig, mit der Angabe, dass es vorzügliches Brennöl sei, zur Anfertigung einer harten Seife und Druckerschwärze diene. Es wurde mir nicht erlaubt, ein Muster davon zu nehmen.

Dieser Baum ist nicht allein der häufigste der heissen Zone, sondern auch am reichhaltigsten an Milchsaft, welcher stets bei sorgfältiger Zubereitung den Borracha fina liefert. Die Milch wird von den Sammlern als Pflaster bei Nabelbrüchen, Bubonen und Geschwülsten benutzt. Nach Rosenthal soll sie als Anthelminticum wirksam sein, doch finde ich in keinem hiesigen Werke diese Anwendung.

### Hevea Spruceana Müll.-Arg.

An den unteren Flussläufen des Amazonenstromgebietes. Zufolge des unten angeschwollenen Stammes Seringueira barriguda—Bauchige S. benannt. Der Milchsaft liefert eine schlechte Qualität Kautschuk.

Nach Ule existiert noch eine Heveaart mit der gleichen Volksbenennung, ist aber noch nicht bestimmt.

### Hevea lutea Müll.-Arg.

Auf der nördlichen Seite des Amazonenstromes am Rio Negro vorkommend als Seringueira amarella—Gelbe S.

### Hevea lutea Müll.-Arg. var. cuneata Huber.

Auf dem gebirgigen Terrain an den Ufern der Flüsse Ucayalí und Catalina vorkommend, von den Peruanern Shiringa amarilla—Gelbe S. und Shiringa del Cerro—Gebirgs-S. benannt.

Dr. Huber vermutet, dass die von Herrn Ule gefundene Hevea sp. als Itaúba—Steinbaum, auch zufolge der Rindenfärbung Seringueira vermelha—Rote S. diese Varietät sein kann. Der Baum wächst nur auf dem überschwemmungsfreien Gebiet und geht vielfach in das peruanische Gebirge über, wo der Kautschuk als Jeve debil—Schwacher K. bekannt ist, ist schwarz, im Durchschnitt gelb und von schwacher Elastizität. Herr Ule ist der Meinung, dass dies eine neue Art sei.

### Hevea viridis Huber.

Auf dem Überschwemmungsgebiet an den Ufern des Flusses Yanayáon usw. vorkommend. Von den Eingeborenen Puca Shiringa—Rote S. benannt; Puca nach der Incasprache (Kechua oder Quichua) blutrot. Bis 20 *m* hoher Baum mit rotbrauner Rinde. Kautschuk schlechte Qualität.

### Hevea paludosa Ule.

In sumpfigem Boden bei Jequitos vorkommend, ohne Angabe des Volksnamens. Baum von 15—30 *m* Höhe. Als Kautschuklieferant hat er wenig Bedeutung, die Milch wird selten gesammelt.

### Hevea nigra Ule.

An sumpfigen Stellen des überschwemmungsfreien Waldes am Jurúa mirim vorkommend; ebenfalls keine Volksbenennung. Der bis 30 *m* hohe Baum, welcher in seiner Tracht sehr von den übrigen Arten abweicht, ist auffallend durch seine dunkle Belaubung, deshalb „nigra“ benannt. Die Milch liefert minderwertigen Kautschuk.

### Hevea discolor Müll.-Arg.

Auf den nördlichen Teilen des Amazonenstromes und Zuflüssen des Rio Negro vorkommend, bekannt als Seringueira. In diesem nördlichen Distrikt des Staates Amazonas ist diese Art der hauptsächlichste Milchlieferant zur Kautschukbereitung, gute Qualität.

### Hevea pauciflora Müll.-Arg.

Im Staate Amazonas bei Manaos, am Flusse Uaúpés und in Englisch-Guyana vorkommend, wo sie von den Indianern Anany benannt wird. Der Kautschuk wird wenig gesammelt.

### Hevea microphylla Ule.

Auf der Nordseite des Amazonenstromes am Rio Negro bekannt als Tambaqui-Seringa. Tambaqui ist die indianische Benennung eines Fisches.

Baum von 8—18 *m* Höhe. Die Blätter sind kleiner als die anderer Heveaarten. Die Kapsel ist dreiseitig-eckig, 4—5 *cm* lang,

3—4 *cm* dick, Samen aschgrau, dunkelbraun gefleckt, 20—25 *mm* lang, 12—15 *mm* dick. Der Baum liefert wenig Milchsaft, doch eine gute Qualität Kautschuk.

Hevea guyaensis Aubl.

Auf dem Überschwemmungsgebiet östlich und nördlich des Amazonenstromes vorkommend, noch häufiger im französischen Guyana. Volksnamen: Seringa rana—Falscher Seringueira und Seringa mangue—Sumpf-S. Der erstere, wenig passende Name wohl nur zum Unterschied von Hevea brasiliensis.

Der Milchsaft dieser Art fliesst nicht reichlich, ist gelblich und liefert geringere Qualität Kautschuk.

Hevea Janeirensis Müll.-Arg.

Auf feuchten Stellen an den Abhängen des Tejucagebirges von Rio de Janeiro wachsender schlanker, nicht hoher Baum. Die dünne Rinde liefert bei Verwundung nur eine sehr geringe Menge eines weissen, wässerigen Milchsaftes, ein Beweis, dass die Heveaarten nur in der heissen Zone zur Kautschukbereitung nutzbar sind.

Nach Dr. Huber sind wahrscheinlich noch folgende Heveaarten des Amazonengebietes zur Bereitung von Kautschuk dienlich:

Hevea Benthamiana Müll.-Arg.,
Hevea rigidifolia Müll.-Arg.,
Hevea membranacea Müll.-Arg.

E. Ule erwähnt folgende noch nicht bestimmte Herveaexemplare:

Orelha de onça—Tigerohr, für Kautschuk bedeutungslos.
Sarapó, soll milchreich sein. (Sarapó wird von den Indianern auch die milchige Flüssigkeit der Kokosnuss benannt. P.)

Aleurites moluccana Willd.

Wird in den tropischen Staaten als Schattenbaum kultiviert, wozu derselbe hier wenig passend, da viele Bäume unserer Wälder zu diesem Zwecke vorzuziehen sind. Er wird Noz da India—Indische Nuss benannt. Die Früchte werden nicht benutzt.

Caperonia castannaefolia St. Hil.

In den Staaten Amazonas und Goyaz Cunúri benannt. Bis meterhohe Pflanze. Das Dekokt der Blätter dient zur Waschung bei Wunden, Geschwüren usw.

Acalypha pruriens Nees et Mart.

In den Staaten Alagoas als Crista de perú—Truthahnkamm, in Bahia als Caustico vegetal—Pflanzenätzmittel bekannt. Kleiner,

milchreicher Strauch. Die Blätter verursachen auf der Haut eine entzündete Eruption. Der Milchsaft dient zur Ätzung canceröser Wunden und Vertilgung der Warzen.

### Acalypha brasiliensis var. glabrata Müll.-Arg.

Im Staate Rio de Janeiro mit dem Volksnamen Mate ratos— Rattentöter vorkommend. Bis meterhoher Strauch, mit grossen, kahlen Blättern. Die frischen, fleischigen Wurzeln gestossen, mit Mais- oder Mandiokkamehlteig und etwas gebratenem Speck gemischt, dienen als Rattengift.

### Acalypha Peckoltii Müll.-Arg.

Im Staate Rio de Janeiro vorkommend, benannt Leíteírinha— Kleiner Milchbaum. Milchreicher Strauch mit grossen, langgestielten, länglich-rhombisch-eirunden, langgespitzten, an der Basis kurz keilförmig verschmälerten, kerbig gezähnten Blättern. Blütenstand in geschlechtlich getrennten, achselständigen Ähren. Kapsel nur 2 *mm* lang, mit sehr kleinen braunen, kleingrubig fein punktierten Samen.

Die Blätter sind geruchlos, von beissend ekelerregendem Geschmack. Als Antisyphilitikum dient eine Infusion von 10 *g* zu 300 *g* Kolatur, in drei Dosen per Tag zu nehmen. Ein Dekokt von 30 *g* zu 500 *g* Kolatur dient zur Waschung bei syphilitischen Geschwüren und Ekzemen.

Die Wurzel soll in kleiner Dosis als Drastikum bei Wassersucht wirksam sein; in grösserer Dosis wirkt sie toxisch. Die Sklaven benutzten sie zu verbrecherischen Zwecken.

Der Milchsaft dieses Strauches wie bei A. pruriens.

### Conceiveiba guyanensis Aubl.

In den Staaten Amazonas und Pará vorkommend, wird Tapichó benannt, eine indianische Benennung für fossiles, elastisches Harz. Die Samen dieses Baumes sollen essbar sein.

### Caryodendron Janeirense Barb. Rodr.

Im Staate Rio de Janeiro mit dem Volksnamen Paó podre— Faules Holz vorkommend. Das weisse, leichte Holz dieses Baumes dient zur Bereitung einer Kohle für Sprengpulver. Arzneilich wird diese Art nicht benutzt.

### Alchornea iricurana Casaretti.

In den Staaten Espirito Santo, Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro mit mehreren Volksbenennungen vorkommend: Folha redonda—Rundes Blatt; die Holzfäller, zufolge des rötlichen Holzes, Aráriba—Rotholz, die Neger Bugé, ein afrikanisches Wort. Die

häufigste Benennung ist Iricurana, korrumpiertes Tupywort von Urucú — Orlean, rana — falscher. Ein vorzüglicher Schattenbaum, welcher ebenso schnell wächst als der importierte Aleuritis. Ein dicker, bis 10 *m* hoher Stamm, mit dichter, runder Krone. Die Blätter sind rund, kurzspitzig, kerbig gezähnt, oberseits dunkelgrün, unterseits mattgrün. Der Blütenstand ist achselständig, in geschlechtlich getrennten Ähren, die weiblichen einfach, die männlichen rispig verzweigt. Blüten hellgrün, Kapsel 6 *mm* lang, zweifächerig.

Die frischen, gestossenen Blätter dienen als Umschlag, oder ein konzentriertes Dekokt zu Kompressen und Waschung; es wird von den Landleuten sowohl bei Menschen als Tieren als vorzügliches Wundheilmittel geschätzt. Der Stamm liefert ein dauerhaftes Nutzholz.

Gleiche Benutzung hat in den Staaten Bahia und Pernambuco

### Alchornea triplinervia var. genuina Müll.-Arg.

mit den Benennungen Folha redonda—Rundes Blatt und Folha larga—Breites Blatt.

### Alchornea Gardneri Müll.-Arg.

Im Staate Pernambuco mit dem Volksnamen Aráriba rana—Falsche A. vorkommend. Wird nur als Nutzholz benutzt.

### Pachystroma ilicifolium Müll.-Arg.

In den Staaten Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro wachsend. Indianische Benennung Acá (ein Schmerzensschrei). Volksname: Leiteira de espinho—Stachelmilchbaum.

Schmächtiger Baum, mit grossen, glänzenden, ausgeschweift spitzdornigen Blättern. Der Blütenstand ist monözisch; die Kapsel $3^{1}/_{2}$ *cm* lang, mit zwei 15 *mm* langen Samen. Die krustige, braungefleckte Schale enthält einen weissen, ölreichen Kern von ekelerregendem Geschmack. Wird die Haut durch die scharfen Stachelzähne der Blätter geritzt, so entstehen schmerzende Wunden.

Die Samenkerne werden als Drastikum bei Pferden und Maultieren gegeben; zwei bis drei Kerne mit Maismehl.

### Bernardia sidioides Müll.-Arg.

In den Staaten Alagoas, Goyaz und Pará vorkommend; benannt Bacoraõ. Jährige, bis $^{1}/_{2}$ *m* hohe Pflanze, mit behaarten, gezähnten Blättern; die unteren elliptisch-rund, die oberen oval-lanzettlich.

Das Dekokt der Blätter ist nach Dr. Castro ein energisch wirkendes Diuretikum.

### Tragia volubilis var. genuina Müll.-Arg.

In den Staaten vom Äquator bis zur Tropenzone vorkommend, benannt Cipo de leite—Milchliane und im Norden Theajú, ein

korrumpiertes Wort. Mehr kriechender als kletternder, milchreicher Strauch mit herzförmigen, gezähnten Blättern. Kapsel rundlich, 7 *mm* breit, dreikantig.

Die Blätter dienen als Diuretikum, die Wurzel als Drastikum und die Milch zur Vertilgung der Warzen, mit Fett für krebsartige Geschwüre, Wunden usw.

---

## 541. Felix Oefele-Bad Neuenahr: Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an phosphorhaltigen Substanzen.

Eingegangen am 4. Oktober 1905.

Nothnagel[1]) sagt: „Das Kalzium- wie das Magnesiumphosphat verhalten sich in ihren Beziehungen zur Ernährung einander sehr ähnlich; nur findet sich das Kalziumphosphat in den Körpergeweben in viel grösseren Mengen als das gleichnamige Magnesiumsalz. Beide Salze finden sich in allen Flüssigkeiten und Geweben des tierischen Körpers, teils gelöst, höchst wahrscheinlich in einer Albuminatverbindung; denn für sich allein wären sie nicht in Wasser löslich und die Asche aller, auch der reinsten Albuminstoffe enthält neutrales Kalziumphosphat. Die grössten Massen aber sind in den Knochen und Zähnen abgelagert als neutrales Salz."

Dass nach diesen allgemeinen Beobachtungen auch der Kot Phosphor enthält, ist selbstverständlich. Dieser Phosphor scheint zunächst, wie in allen organischen Formen, als Phosphorsäure vorhanden und diese wiederum durch ihre dreifache Wertigkeit verschieden gebunden zu sein. Wenn ich mich mehrfach in folgenden Zeilen dem vorhandenen wissenschaftlichen Sprachgebrauche anschliesse und somit von präformierter und organisch gebundener Phosphorsäure als Gegensätzen spreche, so ist dies wohl insofern nicht richtig, als wahrscheinlich aller Phosphor des Kotes präformiert als Phosphorsäure vorhanden ist. Ein Unterschied wäre vielleicht danach berechtigt, ob die betreffende Phosphorsäure organisch oder anorganisch gebunden ist. Je nach dieser verschiedenen Bindung, welche uns für viele Fälle noch nicht bekannt ist, wird die Phosphorsäure durch verschiedene Lösungsmittel verschieden leicht befreit und gelöst. Im allgemeinen können wir, abgesehen

1) Arzneimittellehre 1884, S. 93.

von kleinen Reduktionsverlusten, annehmen, dass wir den gesamten Phosphor des Kotes in der einfachen Asche finden.

Wenn ich mit dem 30. September 1905 meine Ergebnisse abschliesse, so erhalte ich folgende Tabelle:

| $P_2O_5$ der Kotasche auf Trockensubstanz | Eigene Analysen | Prozente der Analysen |
|---|---|---|
| 0— 2 pCt. | 8 | 4 |
| 2— 4 „ | 66 | 40 |
| 4— 6 „ | 59 | 36 |
| 6— 8 „ | 27 | 16 |
| 8—10 „ | 5 | 3 |
| 14—16 „ | 2 | 1 |
| | 167 | 100 |

Meine Analysen ergeben als Durchschnitt 4,32 pCt. $P_2O_5$ aus der Kotasche auf Trockensubstanz berechnet. Nach Rümpler[1]) beträgt dieser Durchschnitt 4,8 pCt. Nach übereinstimmenden Funden älterer Forscher scheiden Pflanzenfresser die Phosphorsäure mehr im Urin und die Fleischfresser, mit Einschluss des Menschen, mehr im Kot aus. Für den gesunden Menschen sind darum im allgemeinen höhere Zahlen zu erwarten. Da meine Untersuchungen mehr Patienten einschliessen, so müssen schon deshalb meine Zahlen durchschnittlich niedriger als bei Rümpler ausfallen. In einem einzelnen Falle hatte ich ausserdem den Gehalt an Phosphorsäure zuerst nach allgemeinem Gebrauche bestimmen lassen und 4,09 pCt. erhalten. Bei erhöhten Vorsichtsmassregeln gegen Verluste waren aber 4,31 pCt. gefunden. Wenn im praktischen Falle eine einzelne Kotentleerung zu einer vollständigen medizinischen Analyse verwendet werden soll, so muss das Arbeitsmaterial sparsam eingeteilt werden und es können der Bestimmung der Phosphorsäure teils aus Gründen der Materialmenge, teils aus Gründen der Arbeitseinteilung nicht immer jene erhöhten Vorsichtsmassregeln gewidmet werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure aus einfacher Veraschung kann somit als technischer Befund bezeichnet und als durchschnittlich um vielleicht 0,25 pCt. zu niedrig angenommen werden. Berücksichtige ich dazu die vermehrte Phosphorausscheidung meiner Patienten, welche infolge herabgesetzter Alkalität des Blutes im Urin erfolgt, so muss ich den Gehalt des Kotes des Gesunden an Phosphorsäure bei 26 pCt. Trockensubstanzgehalt zu ungefähr 5 pCt. $P_2O_5$ in der Trockensubstanz annehmen. Der Gehalt des Kotes an Phosphorsäure nähert sich somit dem Gehalte an Stickstoff un-

1) Käufliche Düngestoffe.

gemein. Schon daraus ergibt sich, dass die Phosphoruntersuchungen für den menschlichen Kot hohe Bedeutung besitzen.

In der Literatur findet sich die Phosphorsäure des Kotes meist in Prozenten der Kotasche angegeben. Es soll darum eine entsprechende Tabelle folgen:

| $P_2O_5$ auf Kotasche | Eigene Analysen | Prozente dieser Analysen | Analysen der Literatur | Summe aller Analysen |
|---|---|---|---|---|
| 2— 4 pCt. | — | — | 1 | 1 |
| 4— 6 „ | — | — | 1 | 1 |
| 6— 8 „ | — | — | 1 | 1 |
| 8—10 „ | 2 | 1 | 1 | 3 |
| 10—12 „ | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 12—14 „ | — | — | 1 | 1 |
| 14—16 „ | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 16—18 „ | 5 | 3 | — | 5 |
| 18—20 „ | 7 | 4 | — | 7 |
| 20—22 „ | 3 | 2 | 2 | 5 |
| 22—24 „ | 10 | 7 | 2 | 12 |
| 24—26 „ | 11 | 7 | — | 11 |
| 26—28 „ | 14 | 9 | 5 | 19 |
| 28—30 „ | 11 | 7 | — | 11 |
| 30—32 „ | 16 | 10 | 1 | 17 |
| 32—34 „ | 19 | 12 | — | 19 |
| 34—36 „ | 19 | 12 | — | 19 |
| 36—38 „ | 10 | 7 | — | 10 |
| 38—40 „ | 11 | 7 | — | 11 |
| 40—42 „ | 5 | 3 | 1 | 6 |
| 42—44 „ | 2 | 1 | 1 | 3 |
| 44—46 „ | 2 | 1 | — | 2 |
| 46—48 „ | 2 | 1 | — | 2 |
| 50—52 „ | 2 | 1 | — | 2 |
| 52—54 „ | 2 | 1 | — | 2 |
| 58—60 „ | 1 | 1 | — | 1 |
| 62—64 „ | 1 | 1 | — | 1 |
| | 156 | 100 | 20 | 176 |

Der Durchschnitt meiner Analysen beträgt 31,6 pCt. der Kotasche als $P_2O_5$. Scheinbar widersprechen meinen Ergebnissen die Analysen der Literatur, welche aus dem Buche von Schmidt und Strasburger entnommen sind. An und für sich musste schon ein Teil letzterer Analysen beiseite gelassen werden, da sie bei Hunden gewonnen waren. Jedenfalls bezieht sich aber auch noch ein Teil

der menschlichen Zahlen auf sogenannte präformierte Phosphorsäure. Ausserdem sind die auffallend niedrigen Zahlen der Literaturbefunde aus Aschen des Meconiums, während meine Zahlen so gut wie ausnahmslos erwachsene Personen betreffen. Meine Befunde müssen somit ausdrücklich als gesamte Phosphorsäure der Kotasche des erwachsenen Menschen bezeichnet werden. Auch beim Kinde ist die Kotasche weit ärmer an Phosphorsäure. Beim Erwachsenen beträgt also somit die Phosphorsäure nahezu den dritten Teil der Asche und ist somit in grösserer Menge als irgend ein anderer Aschenbestandteil vertreten.

Zu diesem Ergebnis ist daran zu erinnern, dass die Phosphorsäure als $P_2O_5$ sechs Wertigkeiten besitzt und somit davon weniger als 24 Atomgewichtseinheiten je ein Basenäquivalent binden können, also bei Natriumoxyd 31, bei Kaliumoxyd 47, bei Magnesiumoxyd 40, bei Kalkoxyd 56 und nur bei den spärlich vertretenen Ferriverbindungen 23 Baseneinheiten entspricht. Wir ersehen daraus, dass in den meisten Fällen die Phosphorsäure nahezu allein alle Basenäquivalente der Kotasche zu binden vermag. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Phosphorsäure schon ursprünglich völlig gesättigt ist, was aber fraglich bleibt. An anderer Stelle muss ich ausführen, dass in der Kotasche ein Teil des Chlores aus dem Gesamtkot verloren geht und dass vom Schwefel des Kotes nur ein minimaler Bruchteil als Schwefelsäure der Kotasche erscheint. Es sei hier vor allem daran erinnert, dass sich während der Veraschung des Kotes vorübergehend Kohle bildet und diese reduzierend manche Aschenstoffe, vor allem aber Schwefel, verloren gehen lässt. Somit erscheint der Säurebestand der Kotasche zu gering. Auf der anderen Seite besitzen im Gesamtkote Stickstoffverbindungen bis herab zum freien Ammoniak basische Eigenschaften; auch diese sind nicht in der Kotasche enthalten.

Auf jeden Fall überwiegt aber die Phosphorsäure unter den anorganischen Bestandteilen des Kotes bei weitem. Im Urin ist die Phosphorsäure weniger vertreten, da sie dort durchschnittlich nur ungefähr 10 pCt. der anorganischen Substanzen beträgt. Der Kot stellt somit jene Körperausscheidung dar, welche hauptsächlich die Ausfuhr der verbrauchten Phosphorsäure zu besorgen hat. Trotzdem entspricht der durchschnittliche Phosphorgehalt des menschlichen Kotes noch nicht dem durchschnittlichen Phosphorgehalte des menschlichen Körpers. Es sei nur in Gegenrechnung gesetzt, dass ein 70 *kg* schwerer Mann ungefähr 30 *kg* Trockensubstanz besitzt und daraus 2,85 *kg* $P_2O_5$ ergeben würde. Wir würden auf die Trockensubstanz des Körpers 9,5 pCt. $P_2O_5$ berechnen müssen, also den doppelten Gehalt wie beim Kote. Oben wurden nur die anorganischen Be-

standteile des Urins berücksichtigt, welche im Urin einen weit höheren Anteil als im Kot betragen. Für die gesamte Trockensubstanz des Urins beträgt die Phosphorsäure durchschnittlich auch nahezu 5 pCt. wie im Kote. Im Bestand des Körpers nimmt der Phosphor deshalb so hohen Prozentsatz an, weil im allgemeinen die verbrauchte Phosphorsäure der lebenden Zellen nur zum Teil ausgeschieden, zum grossen Teil anorganisch gebunden im Knochengerüst festgelegt wird. Die Erneuerung des gesamten Phosphorbestandes des Körpers vollzieht sich somit langsamer als die Erneuerung der meisten anderen Stoffe des Organismus. Wir können die beiden Behandlungen der verbrauchten Phosphorsäure durch den Organismus als Exkretion und Retention bezeichnen. Verfolgen wir den Phosphorhaushalt im einzelnen, so ersehen wir, dass in der Jugend die Retention am höchsten ist. Mit wachsender Anreicherung des Körpers an retinierter Phosphorsäure wächst auch mit dem Alter die Exkretion, ohne aber den vollen Umsatzwert zu erreichen. Dies drückt sich vor allem in der Phosphorarmut des Meconiums und des Kinderkotes gegenüber dem Kote des Erwachsenen aus.

Es ist schon im vorstehenden erwähnt, dass in den Dezimalstellen die verwendete Phosphorbestimmung nicht absolut genaue Werte liefert. Soweit dies technisch für Kotanalysen der Praxis verbesserungsfähig schien, liess ich Versuche anstellen. Vor allem liess ich in einigen Fällen $P_2O_5$ in der Salpetersodaschmelze aufsuchen, welche zum Zwecke der Bestimmung von $SO_3$ gemacht worden war. Nachfolgende Tabelle zeigt, dass die Erwartungen nicht erfüllt wurden.

| $P_2O_5$ des Kotes aus der Salpetersodaschmelze bestimmt | Eigene Analysen |
|---|---|
| 0—1 pCt. der Trockensubstanz | 4 |
| 1—2 „ „ „ | 4 |
| 2—3 „ „ „ | 4 |
| 3—4 „ „ „ | 1 |

Der Durchschnitt meiner Analysen würde nur 1,6 pCt. $P_2O_5$ der Trockensubstanz aus der Salpetersodaschmelze ergeben, so dass nur 37 pCt. der Phosphorsäure der einfachen Asche in der Bestimmung aus der Salpetersodaschmelze wieder erscheint. Es ist bis jetzt nicht aufgeklärt, ob dabei die Phosphorsäure in Verbindungen eingeht, welche sich der schliesslichen Wägung zu zwei Dritteln entziehen, oder ob gerade bei der Salpetersodaschmelze zwei Drittel des Phosphors als Phosphorpentoxyd verfliegen. Wenn aber schon in der Salpetersodaschmelze so gewaltige Fehlerquellen

liegen, so ist es nicht möglich, zu bestreiten, dass nicht vielleicht auch der Befund an $P_2O_5$ aus einfacher Asche zu gering ist. Dahin zielende Untersuchungen müssen aber als verfrüht bezeichnet werden, solange nicht die allgemeineren Überblicke über die Zusammensetzung des Kotes festgelegt sind. Zu brauchbaren Vergleichswerten müssen beim heutigen Stande der Kotanalyse vor allem einheitliche Methoden der Untersuchung angewendet werden. Es ist dies eine Forderung, welche sich durch die ganze Nahrungsmittelchemie zieht. In der Kotanalyse ergibt sich diese Forderung sogar bei der Bestimmung des anorganischen Phosphors und, wir können darum anfügen, erst recht für die organischen Bestandteile.

Soweit also nicht die angedeuteten Fehlerquellen vorhanden sind, muss die Phosphorsäure der Kotasche den gesamten Phosphor des Kotes enthalten, obwohl der Phosphor im ursprünglichen Kote in sehr verschiedener Bindung vorhanden ist. Die Gesamtmenge dieses Gesamtphosphors unterliegt, wie die obigen Tabellen ergeben, sehr grossen Schwankungen. Bei näherer Untersuchung entspricht meist ein phosphorarmer Kot einem phosphorreichen Urin und umgekehrt. Es sind teils physiologische, teils pathologische Einflüsse, welche diese Verschiebungen verursachen können. Bei entsprechender Feststellung dieses Phosphorgehaltes und Heranziehung anderer Anhaltspunkte sind für den Arzt schon sehr wertvolle Einblicke in den Nervenstoffwechsel des einzelnen Patienten zu gewinnen. Es könnte danach schon die Feststellung des Phosphorgehaltes des Urins als genügend betrachtet werden.

Aber für gründliche Beurteilung des Phosphorbestandes des Urins genügt noch nicht die prozentische Angabe der gesamten Phosphorsäure, sondern es muss die Menge der Phosphorsäure auf Trockensubstanz des Urins berechnet werden, wie ich es jüngst vorgeschlagen habe, oder auf den gesamten Stickstoff des Urins, wie es Zülzer als angebliches Mass für Exkretion und Retention der Nervenstoffwechselprodukte tat oder Mairet und Gilles de la Tourette zur Beurteilung verschiedener Gehirnleiden, oder auf die Harnstoffmenge, wie es Gautier, Robin und Vieillard zur Feststellung der Phosphaturie taten. Weiter kommt es auf die Menge der Phosphorsäure des Urins an, welche als Dinatriumphosphat gebunden ist, in ihrem Verhältnis zur Harnsäure, um nach Zerner die Neigung zur Ablagerung von Harnsäure in den Geweben, oder in ihrem Verhältnis zur gesamten Phosphorsäure, um nach Leyden und Poehl die Blutalkaleszenz oder nach Bovchard die Oxydation der organischen Säuren messen zu können. Ferner gibt das Verhältnis der Phosphorsäure als Erdphosphate zu der gesamten Phosphorsäure nach Gilles de la Tourette einen Einblick für Hysterie

und Neurasthenie. Aus diesen Beispielen ersehen wir, dass für den Urin die verschiedene Teilung und Bindung der vorhandenen Phosphorsäure praktische Bedeutung besitzt. Für den Kot dürfen wir nicht minder versäumen, die verschiedenen Bindungen des vorhandenen Phosphors festzustellen.

Für die nähere Untersuchung müssen wir uns erinnern, dass Kalciumphosphat in grösseren Mengen und Magnesiumphosphat in geringeren Mengen aus allen Flüssigkeiten und Geweben des menschlichen Körpers gewonnen werden kann. Von den verschiedenen Bindungen dieser Phosphorsäure müssen unterschieden werden:

1. Verbindungen der Phosphorsäure, welche bei Ansäuerung mit einer stärkeren Mineralsäure ihre Phosphorsäure in wasserlöslichen Formen abspalten. Auf die Bestimmung dieses Phosphorsäureteils hat Grunzach Gewicht gelegt und hat sie **präformierte** Phosphorsäure benannt.

2. Verbindungen der Phosphorsäure, welche an sich in Äther löslich sind und welche meist unter dem Namen der **Lecithin**-Phosphorsäure zusammengefasst werden, sowie solche, welche erst nach starker Ansäuerung ätherlösliche Spaltprodukte ergeben und welche als **Nuklein-** und **Pseudonuklein**-Phosphorsäuren bezeichnet werden.

3. Verbindungen der Phosphorsäure, welche nach Einwirkung starker Säuren weder in Wasser noch in Äther lösliche Phosphorverbindungen abspalten. Es ist dies jener Teil, auf welchen Knöpfelmacher Wert legte und welcher als **organisch** gebundene Phosphorsäure bezeichnet wird. Soweit in der Literatur nur die erste und dritte Position aufgestellt wird, wird die zweite Position auch unter diese aufgeteilt.

Für die Grenzbildung kommt es dabei immer auf die Stärke der Säureeinwirkung an, und ausserdem lösen sich immer auch in anorganischen Phosphorverbindungen kleine Teile organischer Verbindungen, und umgekehrt bleiben in den organischen Phosphorverbindungen immer auch Reste anorganischer phosphorsaurer Salze. Im allgemeinen kann die Phosphorsäure des Salzsäureauszuges als die anorganische Phosphorsäure des Kotes gelten.

| Im Salzsäureauszug des Kotes $P_2O_5$ auf Trockensubstanz | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| 0—1 pCt. | 18 | 30 |
| 1—2 „ | 23 | 39 |
| 2—3 „ | 15 | 25 |
| 3—4 „ | 4 | 6 |
| | 60 | 100 |

Als Durchschnitt ergeben meine Analysen 1,5 pCt. Phosphorsäure auf Trockensubstanz, so dass durchschnittlich 32 pCt. des Kotphosphors in den anorganischen Zustand zurückgekehrt wären. Im einzelnen Falle schwankt dies Verhältnis aber stark und kann als Mass für die Utilisation des Nahrungsphosphors und gleichzeitig als Mass für den Nervenstoffwechsel dienen.

| Präformierte Phosphorsäure berechnet auf gesamte Phosphorsäure | Eigene Analysen |
|---|---|
| 5—10 pCt. | 1 |
| 10—15 „ | 7 |
| 15—20 „ | 10 |
| 20—25 „ | 5 |
| 25—30 „ | 3 |
| 30—35 „ | 3 |
| 35—40 „ | 5 |
| 40—45 „ | 6 |
| 45—50 „ | 1 |
| 50—55 „ | 4 |
| 55—60 „ | 3 |
| 60—65 „ | 3 |
| 65—70 „ | 1 |
| 70—75 „ | 4 |
| 75—80 „ | 1 |
| 80—85 „ | 2 |
| 85—90 „ | 1 |
| 90—95 „ | 3 |

Einzelheiten über die Gesetze, nach welchen sich diese starken Verschiebungen vollziehen, können an dieser Stelle nicht besprochen werden. Die beiden hier verwendeten Zahlenreihen von Phosphoruntersuchungen können wir auch in anderer Weise aufeinander beziehen, sofern wir durch die Differenzbildung den organisch gebundenen Phosphor als Phosphorsäure berechnet erhalten. Aus meinen obigen Durchschnittszahlen würde sich 2,85 pCt. der Trockensubstanz des Kotes als Phosphorsäure aus organisch gebundenem Phosphor ergeben, also ungefähr Knöpfelmachers Phosphorsäure.

(Siehe Tabelle auf umstehender Seite 252.)

Der Durchschnitt der hier verwendeten Analysenreihe ergibt aber nur 2,4 pCt. Phosphorsäure aus organisch gebundenem Phosphor. Dies würde bei Berücksichtigung beider Durchschnittszahlen 1,05—1,25 pCt. organisch gebundenen reinen Phosphor im Kote ergeben.

| Phosphorsäure aus organisch gebundenem Phosphor | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| 0—1 pCt. | 11 | 17 |
| 1—2 „ | 13 | 21 |
| 2—3 „ | 18 | 28 |
| 3—4 „ | 10 | 16 |
| 4—5 „ | 7 | 11 |
| 5—6 „ | 2 | 3 |
| 6—7 „ | 1 | 2 |
| 7—8 „ | 1 | 2 |
| | 63 | 100 |

Differenzen in den Resultaten müssen sich aber schon um deswillen ergeben, weil nicht einmal meine eigenen Analysen in obigen Tabellen soweit einheitlich sind, dass ausnahmslos gleichwertige Zahlen erhalten worden wären. In einem Falle ergaben sich aus der Asche 3,907 pCt. der Trockensubstanz als Phosphorsäure und aus dem Salzsäureauszug des getrockneten Kotes 3,618 pCt. Phosphorsäure. Danach würden in diesem Falle nur 0,289 pCt. Phosphorsäure aus organisch gebundenem Phosphor gefunden worden sein. Aber schon der Ätherauszug allein hatte 0,427 pCt. Phosphorsäure ergeben, so dass die meiste, wenn nicht alle Phosphorsäure in Lecithinbindung als anorganische Phosphorsäure gefunden worden war. Diese Wirkung schien mir durch das Trocknen vor der Ansäuerung hervorgerufen. Nur ein paar vereinzelte Analysen wurden in dieser Weise ausgeführt. In der Hauptzahl der obigen Analysen wurde die präformierte Phosphorsäure durch Ansäuerung des ungetrockneten Kotes gewonnen. Dabei waren die Werte an präformierter Phosphorsäure stets niedriger. Durch das Trocknen treten also wahrscheinlich Umlagerungen und Spaltungen ein, welche unverhältnismässig viel Phosphorsäure des Kotes als anorganisch gebundene Phosphorsäure, d. h. als sogenannte präformierte Phosphorsäure erscheinen lassen dadurch, dass unverhältnismässig viel Phosphorsäure aus organischen Verbindungen abgespalten wird und in den Salzsäureauszug übergeht. Als ich für die Folge frischen Kot mit Salzsäure vermengt ungetrocknet im Kochtopfe auskochen liess, wurden die Resultate für anorganische Phosphorsäure dadurch wesentlich niedrigere trotz des intensiven Auskochens. Auf jeden Fall müssen aber schon durch kleine Veränderungen in der analytischen Methode Verschiebungen zwischen den beiden Phosphorsummanden vorkommen, ob mehr oder weniger als anorganische Phosphorsäure oder umgekehrt als organische Phosphorsäure erscheint.

Bei dieser Sachlage erscheint die Frage berechtigt, ob überhaupt anorganisch gebundene Phosphorsäure präformiert im menschlichen Kote vorkommt oder nicht. Die Frage kann für eine Reihe von Fällen unbedingt erwiesen und durch Rückschluss aus diesen auch für die übrigen bejaht werden.

Soweit Erden im Kote zur Verfügung stehen, kann eine Bindung anorganischer Phosphorsäure an diese Erden vorausgesetzt werden. Soweit auch Ammoniak neben Magnesia genügende Zeit zur entsprechenden Verbindung und Auskristallisation findet, bilden sich Tripelphosphatkristalle. In vollkommenen Kristallen bilden sich dieselben nur unter günstigen Verhältnissen aus. Schilling suchte darum auch schon die Tripelphosphattrümmer zu beachten. Ich suchte anfänglich in gleicher Weise wie Schilling abgrenzen zu lassen und erhielt nachfolgende Ergebnisse:

| Tripelphosphatkristalle und Trümmer derselben | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| reichlich | 8 | 4 |
| vorhanden | 96 | 52 |
| spärlich | 7 | 4 |
| nicht beobachtet | 72 | 40 |
| | 183 | 100 |

Bei längerem Suchen unter dem Mikroskope lassen sich solche Trümmer noch weit häufiger nachweisen, was mit den Angaben von Schilling zusammenstimmt. Ob es sich dabei aber wirklich immer um schlecht ausgebildete Tripelphosphate und deren Trümmer handelte, war mir mehrfach zweifelhaft. Für dritte Personen entbehrt also eine solche Tabelle der Beweiskraft, dass anorganisch gebundene Phosphorsäure im Kote anwesend ist. Nur gut ausgebildete Kristalle durften darum beachtet werden.

| Tripelphosphate in ausgebildeten Kristallen | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| sehr reichlich | 2 | 1 |
| reichlich | 122 | 12 |
| vorhanden | 56 | 5 |
| spärlich | 223 | 22 |
| nicht beobachtet | 610 | 60 |
| | 1013 | 100 |

In einem Kote waren bei frischer Untersuchung keine Tripelphosphate zu finden. Als zufällig nach einigen Tagen dieser Kot, welcher ohne Zusatz aufbewahrt worden war, untersucht wurde, ergaben sich zahlreiche ausgebildete und abgeschliffene Kristalle.

Es scheint danach, dass durch sekundäre Fäulnisvorgänge die Ausbildung von Tripelphosphaten begünstigt werden kann. In anderen Fällen war aber durch Aufbewahrung keine merkliche Vermehrung der Tripelphosphatkristalle erfolgt. Aus obiger Tabelle geht hervor, dass im Durchschnitt ausgebildete Kristalle von Tripelphosphaten ohne langwieriges absichtliches Suchen im Kot nicht erweislich sind. Kristalle von Tripelphosphaten bilden sich gut aus nicht durch die Anwesenheit entsprechender Phosphorsäure allein, sondern es müssen auch entsprechende begleitende Bedingungen vorhanden sein.

In mehr als einem Drittel der Kotuntersuchungen sind ausgebildete Tripelphosphatkristalle beobachtet worden. Bei eingehendem Suchen würden sich die vereinzelten Funde noch gesteigert haben. In vielen Fällen können auch die Kristalltrümmer Phosphate enthalten haben. In manchen Fällen waren vielleicht ausgebildete Kristalle vorhanden gewesen und waren zerfallen, als untersucht wurde, oder hatten sich umgekehrt noch nicht ausgebildet, wie für einen vereinzelten Fall oben erwähnt wurde. Das würde für die Kontrolle mit dem Auge ergeben, dass in der Mehrzahl der Kotproben Phosphorsäure in anorganischen Verbindungen vorhanden ist. Im Urin sind bekanntlich auch immer jene Stoffe vorhanden, aus welchen sich die Tripelphosphate aufbauen. Es kommt im Urin aber noch viel seltener zur Ausbildung dieser Kristalle, als wir im vorstehenden für den Kot gesehen haben. Wenn aber im Urin die Anwesenheit von Begleitstoffen die Auskristallisation behindern kann, so ist dies für den Kot noch weit einleuchtender. Es wird damit wahrscheinlich, dass wirklich die Phosphorsäure, welche aus ungetrocknetem, angesäuertem Kote ausgezogen werden kann, präformiert in anorganischen Verbindungen vorhanden ist. Vielleicht ist diese Zahl sogar noch zu gering, da wahrscheinlicherweise Phosphorsäure in Fettumhüllung nicht ausgezogen wurde.

Diese Angaben können aber nur für den Kot des erwachsenen Menschen gelten. Im kindlichen Organismus findet beim Haushalte des phosphorsauren Kalkes eine starke Retention zur Imprägnation mit Knochenerden statt. Liegen im kindlichen Körper krankhafte Störungen vor, welche die anfängliche Retention behindern, so entsteht Rachitis. Verarmt das Knochengerüst im späteren Leben, so entsteht Osteomalacie. Über die Chemie des Urins bei Rachitis finden sich Angaben bei Eichhorst[1]). Nach Seemann ist bei Rachitis der Kalk im Kot vermehrt. Bei Osteomalacie bestimmte Leube[2]) den Kalkgehalt des Kotes von zwei Tagen auf 0,345 *g*.

1) Spezielle Pathologie und Therapie. Bd. III, S. 151 und 154.

2) Ebenda, S. 157.

Es entspricht dies nur dem sechsten Teil des Durchschnittes. Da aber der Phosphorhaushalt des Körpers mit dem Kalkhaushalte in engsten Beziehungen steht, so wäre ein genaues Studium der anorganischen Phosphorsäure des Kotes beim gesunden sowie beim rachitischen Kinde, ausserdem bei der gesunden Stillenden und bei Osteomalacischen sicherlich sehr aussichtsreich. Es war mir aber bisher eine entsprechende Untersuchung unmöglich. Umgekehrt sind entsprechende, in der Literatur zerstreute Angaben nicht auf genügendes normales Vergleichsmaterial bezogen. Somit fehlt hier noch ein vollständiger Abschluss.

Wenn wir nun zu den ätherlöslichen Phosphorverbindungen des Kotes übergehen, so haben bis jetzt alle Aufschlüsse ergeben, dass dieselben auf Glyzerinphosphorsäure und verwandte Stoffe zurückgehen. Auch der übrige organisch gebundene Phosphor des Kotes ist, soweit Einblicke vorliegen, durch Sauerstoff gesättigt und durch Vermittelung dieses Sauerstoffes den organischen Verbindungen des Körpers eingebaut. Chemisch gesprochen müssen somit gegenwärtig alle Phosphorverbindungen des Kotes als Substitutionsprodukte der Orthophosphorsäure angesehen werden. Dies ist um so mehr zu beachten, als Phosphor und Stickstoff im chemischen System der Elemente zu einer Gruppe gehören. Die organischen Stickstoffverbindungen und damit auch die Kotstickstoffverbindungen sind im Gegensatz zum Phosphor Substitutionsprodukte des Ammoniaks. Der Unterschied der beiden Elemente liegt in der geringen chemischen Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoffe und der grossen des Phosphors.

Trotzdem müssen wir gewisse Analogien der Phosphor- und Stickstoffverbindungen des Kotes annehmen. Die künstliche Scheidewand, dass alle stickstoffhaltigen organischen Stoffe der Eiweissgruppe zugewiesen werden, ist längst durchbrochen. Stickstoffverbindungen gibt es in allen Gruppen der organischen Stoffe. Für Stickstoff als Bestandteil eines Kohlehydrats seien Glukosamin, als Bestandteil von Fettsäuren Glykokoll und Leucin oder allgemeiner die Monoaminosäuren genannt. Die Eiweissgruppe enthält an sich Stickstoff. Für den Phosphorgehalt von Kohlehydraten und Fetten sei an Phytin und Lecithin erinnert, obwohl Phytin nicht als Kotbestandteil erwiesen ist. Vielleicht ergeben sich bei weiterem Studium phosphorhaltige Kohlehydratstoffe im Kot.

Zur phosphorhaltigen Fettgruppe können wir jene phosphorhaltigen Lipoide rechnen, welche in den Ätherauszug übergehen. In dem einfach getrockneten Kot handelt es sich wesentlich nur um Lecithin und seine Spaltprodukte Distearylglyzerinphosphorsäure. Diese Stoffe können nicht als Gruppe ausgeschieden und als solche

gewogen werden, so dass nur die indirekte Bestimmung übrig bleibt durch $P_2O_5$ des Ätherauszugs.

| Im Ätherauszug des Kotes $P_2O_5$ auf Trockensubstanz berechnet | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| 0 —0,1 pCt. | 9 | 16 |
| 0,1—0,2 „ | 5 | 10 |
| 0,2—0,3 „ | 12 | 22 |
| 0,3—0,4 „ | 7 | 13 |
| 0,4—0,5 „ | 9 | 16 |
| 0,5—0,6 „ | 2 | 4 |
| 0,6—0,7 „ | 6 | 11 |
| 0,7—0,8 „ | 3 | 6 |
| 0,8—0,9 „ | 1 | 2 |
| | 54 | 100 |

Diese Tabelle zeigt sehr unregelmässigen Verlauf, da es sich einmal nur um sehr kleine Mengen handelt, welche zur Wägung gelangen, und ausserdem von diesen kleinen Mengen auch noch bei der Befreiung des Auszugs von den verseifbaren Fetten sehr leicht ein Teil verloren geht. Die niedrigsten Befunde entsprechen nur den ersten fehlerhaften Analysen. Erst mit der Zeit glückt es, alle Waschwässer genügend zu sammeln und genügend zu verarbeiten. Wenn nicht gründlich ausgeführt wird, und zwar mit ganz entsprechendem Zeitaufwande, so wird kein genügendes Resultat erhalten. Für die Durchschnittsberechnung müssen darum die ältesten Analysen der ersten Gruppe unberücksichtigt bleiben. Es ergibt sich dann als Durchschnitt 0,38 pCt. der Trockensubstanz des Kotes als Phosphorsäure in Lecithinverbindungen.

Die Umrechnungen des Phosphorsäuregehaltes auf Ätherauszug und die Umrechnungen auf Lecithin sind in dem Abschnitte von den ätherlöslichen Stoffen des Kotes erfolgt. Zu beachten sind hier auch die Angaben von Zweifel, Wegscheider, Blauberg, Fr. Müller und Hoppe-Seyler im Gegensatz zu Deuscher und Lührig. Die ersten Analysen, welche ich in dieser Richtung ausführen liess, schlossen sich der ersten Gruppe von Forschern, die späteren Analysen der zweiten Gruppe an. Für die allgemeine praktische Kotanalyse kann diese Bestimmung der Lecithingruppe bei den grossen Fehlerquellen niemals besonderen Wert erreichen. Sie wird vielmehr stets nur eine theoretische Hilfsbestimmung bleiben, um überhaupt Einblick in die Zusammensetzung des Kotes zu erhalten.

Noch viel mehr ist dies mit der Phosphorsäure des zweiten Ätherauszugs der Fall. Die an Nuklein und Pseudonuklein ge-

bundene Phosphorsäure kann durch Ansäuerung abgespalten werden. Es sind dies die gleichen Eingriffe, welche Friedrich Müller beschreibt, um die Erdseifen zu spalten. Diese Spaltprodukte müssen nach meiner Ansicht in einem zweiten Ätherauszug nach abermaliger Trocknung gesucht werden. Es entspricht dies allerdings nicht den bisherigen Angaben der Literatur.

| Im zweiten Ätherauszug $P_2O_5$ auf Trockensubstanz berechnet | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| 0,1—0,2 pCt. | 6 | 26 |
| 0,2—0,3 „ | 7 | 30 |
| 0,3—0,4 „ | 4 | 18 |
| 0,4—0,5 „ | 5 | 22 |
| 0,7—0,8 „ | 1 | 4 |
| | 23 | 100 |

| Im zweiten Ätherauszug $P_2O_5$ auf zweiten Ätherauszug | Eigene Analysen | Prozente |
|---|---|---|
| 2— 4 pCt. | 4 | 18 |
| 4— 6 „ | 5 | 21 |
| 6— 8 „ | 2 | 9 |
| 8—10 „ | 4 | 18 |
| 10—12 „ | 2 | 9 |
| 12—14 „ | 1 | 4 |
| 18—20 „ | 2 | 9 |
| 22—24 „ | 1 | 4 |
| 28—30 „ | 1 | 4 |
| 46—48 „ | 1 | 4 |
| | 23 | 100 |

In beiden Tabellen entspricht die letzte Analyse mit ausnahmsweise hohem Phosphorgehalte einer langjährigen Diarrhoea matutina. Der Durchschnitt ergibt sich mit 0,27 pCt. $P_2O_5$ der Trockensubstanz oder mit 8 pCt. $P_2O_5$ im zweiten Ätherauszuge selbst. Der Gehalt des zweiten Ätherauszugs (nach Ansäuerung) ist so hoch, dass die Bestandteile des zweiten Ätherauszugs so gut wie durchgängig als phosphorhaltige Spaltprodukte betrachtet werden können. Es kann sich dabei nur um Spaltungen von Stoffen handeln, welche ursprünglich selbst nicht ätherlöslich sind. Von glyzerin-phosphorsauren Salzen der Erden muss abgesehen werden. Es sind darum zunächst mit Wahrscheinlichkeit als Mutterstoffe Nukleinstoffe anzunehmen, noch wahrscheinlicher aber phosphorhaltige Chondromucine. Es müssen hier erst spätere Untersuchungen Aufschluss ergeben.

Es ist schon angedeutet, dass nicht bewiesen ist, dass die Aus-

beute an Phosphorsäure aus den beiden Ätherauszügen nicht auch Phosphorsäure einschliesst, welche als präformierte Phosphorsäure bestimmt werden kann. Es ist nicht wahrscheinlich. Die präformierte Phosphorsäure mit 1,5 pCt., die Phosphorsäure des ersten Ätherauszugs mit 0,38 pCt. und die des zweiten Ätherauszugs mit 0,27 pCt. ergeben in Summa 2,15 pCt., somit nur die Hälfte der durchschnittlichen Aschenphosphorsäure.

Im Durchschnitt sind 2,17 pCt. $P_2O_5$ aus der Kotasche zu gewinnen, welche weder in wässerigen, noch in ätherischen Auszügen zu gewinnen waren. Nach Knöpfelmachers Untersuchungen würde sich diese Zahl noch verringern, insofern oft durch Tage und selbst durch Wochen ausgewaschen werden muss, bis mit obigen Auszugsmethoden kein phosphorhaltiger Auszug mehr erhalten wird. Für praktische Bestimmungen konnte natürlich ein solcher Zeitaufwand nicht gemacht werden. Darum ist obige Zahl von 2,15 pCt. zu niedrig und umgekehrt die Zahl von 2,17 pCt. zu hoch. Da aber schon die Zahl 4,32 pCt. $P_2O_5$ als Durchschnitt in der Trockensubstanz des Kotes nach den vorhergehenden Betrachtungen zu niedrig war, so bleibt doch immer, gering gerechnet, 2 pCt. unlösliche $P_2O_5$ im Kot, welche in den bisherigen Betrachtungen nicht eingeschlossen ist.

Wir können wahrscheinlich diese 2 pCt. $P_2O_5$ als Bestandteile von Eiweissstoffen des Kotes annehmen. Als Grundlage wollen wir auf die Chemie der Zelle zurückgreifen und vorläufig die Eiweissstoffe des Zelleibes dem Hühnereiweiss und die Eiweissstoffe des Zellkernes dem Eidotter gleichsetzen. Der Zelleib würde dann 0,16 pCt. $P_2O_5$ und der Zellkern 4,75 pCt. $P_2O_5$ auf Trockensubstanz ergeben, während Käse sogar 6,5 pCt. $P_2O_5$ und Phytin 52,2 pCt. $P_2O_5$ liefert. Dass in der Tat die Eiweissstoffe des Kotes sehr reich an Phosphor sind, kann an einem Beispiele erwiesen werden. In den Tabellen der Stickstoff enthaltenden Substanzen des menschlichen Kotes habe ich gezeigt, dass durchschnittlich 5,6 pCt. der Trockensubstanz des Kotes mit Thiosinamin gelöst und mit Tannin wiederum gefällt werden kann und die charakteristischen Eigenschaften der Eiweisse zeigt. Ich hatte sieben Analysen zu näherem Aufschluss hierfür vornehmen lassen.

| Thiosinaminauszug mit Tannin gefällt | Analysen |
|---|---|
| 1—2 pCt. | 1 |
| 2—3 „ | 4 |
| 3—4 „ | 1 |
| 7—8 „ | 1 |

| $P_2O_5$ aus vorstehenden Thiosinaminniederschlägen | Analysen |
|---|---|
| 0,1—0,2 pCt. | 2 |
| 0,2—0,3 „ | 4 |
| 0,5—0,6 „ | 1 |

Die Prozentangaben beziehen sich auf Trockensubstanz des Kotes. Danach würde im Durchschnitt der vorliegenden sieben Analysen der Kot 2,6 pCt. der Trockensubstanz als Tanninniederschlag des Thiosinaminauszuges ergeben haben mit 0,24 pCt. $P_2O_5$ in der Trockensubstanz des Kotes. Auf den allgemeinen Durchschnitt von 5,6 pCt. Tanninniederschlag würden wir 0,51 pCt. der Trockensubstanz des Kotes $P_2O_5$ in Thiosinamin löslichen Eiweissen des Kotes erhalten. Schon diese Eiweissstoffe mit durchschnittlich 9,2 pCt. Ergebnis an $P_2O_5$ gehen weit über den Phosphorgehalt des Eidotter; dabei ist noch nicht einmal berücksichtigt, dass ein Teil der berechneten Substanz Tannin ist. Im allgemeinen sind zudem die an Phosphor ärmsten Eiweissstoffe am leichtesten mit Thiosinamin zu gewinnen. Wir haben somit noch einen Rest von ungefähr 1,5 pCt. $P_2O_5$ aus der Trockensubstanz des Kotes, welcher weder mit Wasser noch Äther ausziehbar und wahrscheinlich in Eiweissstoffe eingebaut ist. Vor allem muss hier an die Substanzen in den Leibern der Kotpilze gedacht werden.

Adolf Schmidt erwähnt, dass er einige Male hohe Werte organisch gebundenen Phosphors bei Gärungsdyspepsie und Achylia gastrica erhalten habe. Es handelt sich also wohl um Kotmassen mit hohen Mengen von Pilzleibern, welche einen relativ höheren Anteil des Phosphors des Darminhaltes assimiliert hatten.

Es läge nahe, danach Versuche anzustellen, entsprechende Eiweissstoffe, welche Phosphor enthalten, direkt zu bestimmen. Biedert beschreibt eine direkte Methode der Bestimmung der Nukleine. Er fand angeblich meist ziemlich viel Nuklein, was nach obigen Betrachtungen über die Verteilung des Phosphors im Kot schon ziemlich gesichert erscheint; doch gibt Biedert leider keine bestimmten Werte an. Der getrocknete und entfettete Kot gibt aufgequollen mit Wasser nach Micko und mit Ammoniak ausgezogen in den Auszug unter anderem die Nukleine, Nukleoalbumine und Paranukleine ab. Aus der Lösung können diese Stoffe mit Essigsäure ohne Überschuss gefällt und der Phosphor bestimmt werden. Damit müsste sich wohl ein gangbarer Weg ergeben; ich habe ihn noch nicht versucht. Kasein (also Paranuklein)[1]) kann nach einem kleinen Zusatze von Chlorkalzium aus der Lösung vollständig mit

1) Backhaus, Therapie der Gegenwart. 1904, Heft 7.

Lab ausgefällt werden. Da überall käufliches Pegnin zur Verfügung steht, wäre vielleicht auch dieser Weg gangbar. Trotz dieser Vorschläge muss aber doch ausgesprochen werden, dass vorläufig Nukleine, Paranukleine und Nukleoalbumine nur mit grossen Schwierigkeiten und ohne genügende Genauigkeit würden getrennt bestimmt werden können. Für einen Teil dieser Stoffe kommt die Bestimmung der Purinkörper in Frage; doch können dieselben nicht im Rahmen der Phosphorstoffe besprochen werden. Es muss überhaupt erst ein vorläufiges Bild von dem Anteil dieser ganzen Gruppe am Aufbau des Kotes gewonnen werden. Als Mass für diese ganze Gruppe kann vorläufig nur der organisch gebundene Phosphor verwertet werden. Hoppe-Seyler[1]) hat dies zuerst eingeführt und Bokay[2]), Gumlich[3]) und Popoff[4]) haben dies weiter verfolgt. Die spätere feinere Ausarbeitung wird aber das Bild, welches damit gewonnen wird, in vielen Punkten auskorrigieren müssen.

Wenn wir die Zahlen für organische Phosphorsäure, welche Micko und Knöpfelmacher fanden, in Betracht ziehen wollten, so würden dieselben auf 3—5 pCt. der Trockensubstanz des Kotes als Nukleine führen. Doch sind bei den eingreifenden Versuchen dieser Forscher, die lösliche Phosphorsäure zu entfernen, die Zahlen von Micko und Knöpfelmacher sicherlich weit zu gering. Meine eigenen Zahlen sind jedenfalls zu hoch. Mit 31. Dezember 1904 abschliessend, würde ich die auf nebenstehenper Seite 261 folgende Tabelle errechnen:

Die Nukleine, welche hier errechnet sind, werden meist als Bestandteile von ursprünglichen Nukleoalbuminen aufzufassen sein. Der Gehalt dieser Verbindungen wechselt zwar zwischen 0,5 bis 1,5 pCt. Phosphor. Danach würde sich ungefähr das 3,3 bis 5fache der errechneten Nukleine als ursprüngliches Nukleoalbumin der Galle ergeben, wobei auch aller in Pilzkörper eingetretene Phosphor auf Nukleoalbumine als ursprüngliche Gestalt zurückgerechnet würde. Daraus würden wir rund 50 pCt. der Kottrockensubstanz als ursprüngliche Nukleoalbumine erhalten[5]). Es entspricht diese Vorstellung auch dem, was wir bis jetzt über die Ausscheidung von Nukleoalbuminen durch die Galle wissen.

---

1) Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch der physiologischen, pathologischen, chemischen Analyse. Berlin 1893, S. 479.

2) Zeitschr. für physiol. Chemie 1, 1877, S. 157.

3) Zeitschr. für physiol. Chemie 18, 1894, S. 508.

4) Zeitschr. für physiol. Chemie 18, 1894, S. 533.

5) Näheres siehe in Zeitschrift für öffentliche Chemie 1904: Ursprung der normalen Kotstoffe.

| Nukleine auf Trockensubstanz des Kotes | Eigene Analysen |
|---|---|
| 0— 2 pCt. | 3 |
| 2— 4 „ | 1 |
| 4— 6 „ | 4 |
| 6— 8 „ | 1 |
| 8—10 „ | 3 |
| 10—12 „ | 2 |
| 14—16 „ | 1 |
| 16—18 „ | 3 |
| 20—22 „ | 3 |
| 22—24 „ | 1 |
| 24—26 „ | 1 |
| 26—28 „ | 1 |
| 28—30 „ | 1 |
| 32—34 „ | 1 |
| 34—36 „ | 1 |
| 38—40 „ | 1 |
| | 28 |

Die Galle und indirekt durch die Galle der Darm sind also die regulatorischen Ausscheidungsorgane für den Phosphor. Dies ist verständlich. Denn bei gleichbleibender Blutalkaleszenz wird mit jeder Vermehrung derjenigen Phosphorsäure, welche statt im Urin durch den Kot ausgeschieden wird, die Menge des Dinatriumphosphates im Urin nach Leyden und Poehl verhältnismässig erhöht. Dadurch kann der Organismus nach Zerner die Neigung zur pathologischen Ablagerung der Harnsäure in den Geweben herabsetzen. Umgekehrt stellt eine übermässige Phosphorsäureausscheidung im Urin ein Missverhältnis gegenüber dem Harnstickstoff dar, wie solches nach Mairet und Gilles de la Tourette bei verschiedenen Gehirnleiden vorkommt. Ursache und Wirkung kann hier noch nicht überall getrennt werden. Doch zeigt sich schon, dass hier biologische Gesetze vorliegen, welche zum Teil durch weiteres Studium des Phosphorhaushaltes geklärt werden können.

Früher hatte man zur Frage der genügenden Ernährung nur den Kalorienwert der resorbierbaren Nahrung betont. Weintraud kritisierte diese Aufstellung. Die Folge der letzteren war, dass sogar die Frage aufgeworfen wurde, wie weit Eiweiss durch Darreichung von Fetten und Kohlehydraten gleichen Kalorienwertes eingespart werden könne. Dem ist Pflüger entgegengetreten mit dem Satze: „Jede Verringerung der täglichen Eiweisszufuhr bedingt eine Verkleinerung des Stoffwechsels und der Leistungsfähigkeit auch dann,

wenn für die entzogene Eiweissmenge Fette oder Kohlehydrate von gleichem Kraftinhalt als Ersatz gegeben werden.“ In gleicher Weise müssen aber nochmals die phosphorreichen Eiweisskörper hervorgehoben werden. Auch von diesen ist ein bestimmtes Mass in der täglichen Nahrung nötig und kann nicht durch phosphorarme Eiweisskörper ersetzt werden. Neben dem Phosphorhaushalt im Urin muss darum auch der Phosphorhaushalt im Kot studiert werden.

Einige absolute Werte der täglichen Phosphorsäuremenge des Kotes sind aus fünftägigen Durchschnittsperioden von Gilbert und Posternak gewonnen.

| Tagesmenge der Phosphorsäure des Kotes | Analysen von Gilbert und Posternak |
|---|---|
| 0,6—0,8 *g* | 3 |
| 0,8—1,0 „ | 2 |
| 1,2—1,4 „ | 3 |

Indirekt würde ich aus meinen eigenen Analysen eine durchschnittliche Tagesmenge von 1,6 *g* Phosphorsäure aus dem Kot berechnen. Obige Ergebnisse, welche zum Teil sogar bei Phosphorüberfütterung des Menschen gewonnen sind, müssen zu niedrig sein. Vielleicht ist die weiter oben besprochene Salpetersodaschmelze verwendet oder es ist der wässerige Auszug aus der Asche angewendet worden. Natürlich darf man sich aber zur Bestimmung der Phosphorsäure nicht mit dem wässerigen Auszug der Asche begnügen. Denn der grösste Teil der Phosphorsäure der Kotasche ist als Ferriphosphat und Aluminiumphosphat gebunden und deshalb in Wasser unlöslich. In einer Analyse, in welcher 3,52 pCt. $P_2O_5$ insgesamt gefunden waren, hatte der wässerige Auszug der Asche allein nur 0,57 pCt. ergeben.

Aus einigen Einzeldefäkationen erhielt ich Bestimmungen der gesamten Phosphorsäure mit 0,155 resp. 0,528 resp. 1,1 resp. 1,68 resp. 1,77 resp. 2,16 resp. 2,18 *g*. An präformierter Phosphorsäure ergab sich 0,046 resp. 0,122 resp. 0,315 resp. 0,35 resp. 0,39 resp. 1,365 *g*. Es sind dies gegenüber obiger allgemeineren Durchschnittsrechnung sehr wenige direkte Zahlen. Sie zeigen aber schon, dass unter pathologischen Verhältnissen die Phosphorausscheidung im Kot zwischen sehr weiten Grenzen schwanken kann. Von einer Durchschnittsverteilung des Kotphosphors will ich an dieser Stelle vorläufig noch absehen.

# Arhovin.

Von einer längeren Reise vor kurzem zurückgekehrt, komme ich erst heute zur Besprechung des in Nr. 6 der Berichte der Deutschen Pharm. Gesellsch. 1905 erschienenen kleinen Artikels, betitelt „Arhovin" von O. Anselmino-Greifswald.

In dieser Arbeit bestreitet Herr Anselmino, dass Arhovin eine Verbindung sei und Thymylbenzoesäure enthalte. Bei genauerer Durchsicht der bisherigen Literatur über Arhovin würde Herr Anselmino gefunden haben, dass Arhovin niemals als Verbindung im chemischen Sinne, sondern als ein Additionsprodukt des Diphenylamins und der esterifizierten Thymylbenzoesäure bezeichnet wurde; dass aber Arhovin trotzdem eine Verbindung im weiteren Sinne ist, lässt sich in gleicher Weise behaupten wie von manchen anderen chemischen Substanzen, z. B. Salipyrin, das doch auch nur ein Schmelzgemisch von Antipyrin und Salizylsäure ist und welchem Präparate niemand eine chemische Konstitution abstreiten wird. Liesse Arhovin auf mechanischem Wege, sei es durch Eintragen in Wasser, Alkohol usw., in seine einzelnen Komponenten sich zerlegen, so würde der Vorwurf eines einfachen Gemisches berechtigt sein. Arhovin lässt sich jedoch nur durch Einwirkung kräftiger chemischer Agentien, wie Natronlauge usw., zerlegen.

Herr Anselmino bestreitet ferner, dass es mir gelungen sei, eine Thymylbenzoesäure darzustellen, und dass Arhovin nur Thymol und Benzoesäureäthyläther enthielte (neben Diphenylamin); es wundert mich nur, dass Herr Anselmino nicht gleich eine fertige Vorschrift zur Darstellung des Arhovins brachte. Herr Anselmino will durch einfaches Schütteln des Arhovins mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern Thymol isoliert haben. Hat er denn hier durch eine Elementaranalyse oder Reaktionen nur reines Thymol isoliert? Wo sollte denn bei diesem Prozess die Benzoesäure hingekommen sein? Diese ist doch in dem Präparat enthalten und bliebe doch nicht inaktiv!

Hätte sich Herr Anselmino die Mühe genommen, in den zahlreich erschienenen wissenschaftlich-medizinischen Abhandlungen über Arhovin sich zu informieren, so würde er gefunden haben, dass nach Einnehmen von Arhovin der Harn Eigenschaften erhält und Reaktionen gibt, die nach Einnehmen der einzelnen Komponenten nicht auftreten, dass also im Arhovin eine neue Verbindung vorliegen muss, und dies ist eben die Thymylbenzoesäure. Ich verzichtete seinerzeit aus pekuniären Gründen auf Patentierung meines

Verfahrens und sehe auch keinen Grund, dasselbe der Öffentlichkeit preiszugeben, für die es kein besonderes Interesse bietet.

Der Siedepunkt des Arhovins wurde seinerzeit bei der ersten Veröffentlichung irrtümlicherweise durch einen Druckfehler mit 218° angegeben; er beträgt nur 213°, wie Herr Anselmino richtig bemerkte.

Ich würde mich nicht zu dieser Erwiderung veranlasst gefühlt haben (um nicht in den Verdacht der Reklameschreiberei zu kommen), wenn nicht durch die Arbeit des Herrn Anselmino die Gefahr bestände, dass leichtsinnigerweise von gewissen Fabrikanten Mischungen von Thymol usw. als Ersatz des Arhovins hergestellt würden. Wenn Herr Anselmino eine gewissenhafte Elementaranalyse gemacht hätte, anstatt sich auf eine einfache Natronreaktion zu stützen, würde er den hohen Gehalt an zur Darstellung von Arhovin nötigem Thymol in dem ihm vorliegenden Präparat festgestellt haben müssen. Da bekanntlich Thymol als Phenol toxisch wirkt, müsste es ihm doch aufgefallen sein (wenn er bei Durchsicht der Literatur von der hohen Dosierung und dabei absoluten Unschädlichkeit des Arhovins gelesen hätte), dass die Ungiftigkeit wohl von einer neuen Verbindung herrühren müsse; bekanntlich wirkt ja doch eine einzige Atomverschiebung wesentlich anders in physiologischer Beziehung als ein analoger Körper. Man bedenke, dass von manchen Personen 15—30 Kapseln à 0,25 *g* = 3,75—7,5 *g* Arhovin pro die genommen werden, ohne die geringsten Schädigungen des Organismus hervorzurufen. Wollte es der gewissenhafte Apotheker verantworten, ein einfaches, hochprozentiges Thymolgemisch als Ersatz abzugeben? Diese Nichtschädigung des Organismus kann doch nur auf einer neuen, im Arhovin enthaltenen Verbindung beruhen.

Wie leichtfertig Herr Anselmino urteilt, geht aus seiner Schlussbemerkung hervor, die sich auf den an der Originalpackung befindlichen Vermerk: „Bei Zimmertemperatur aufzubewahren" bezieht und in der er darauf hinweist, dass Arhovin bei — 16° noch flüssig sei. Herr Anselmino hat gar nicht daran gedacht, dass sich dieser Vermerk auf Wärme beziehen könnte, da sich nämlich Arhovin, in der Sonne oder längere Zeit in höherer Temperatur gehalten, bräunt. Der auf den Kapseln-, Stäbchen- und Kugelpackungen angebrachte Vermerk: „Vor Wärme zu schützen" dürfte wohl durch die Leichtschmelzbarkeit der umhüllenden Gelatine resp. der Kakaobutter erklärlich sein.

Ich bedaure, die Herren Leser dieses geschätzten Blattes durch diese langatmigen Zeilen aufgehalten zu haben, doch ist von meinem

Standpunkte und in Rücksicht auf meine zahlreichen Freunde in Apothekerkreisen absolute Klarstellung wohl unerlässlich.

Dr. Arthur Horowitz
i. Fa. Chemisches Institut Dr. Horowitz
(Medizinische Abteilung)
Berlin N. 24.

* * *

Hierzu bemerkt Herr Privatdozent Dr. Anselmino:

Die vorstehenden Ausführungen bedürfen keiner Kritik meinerseits; sie richten sich durch sich selbst. Die darin enthaltenen Vorwürfe weise ich zurück und meine Behauptungen halte ich aufrecht.

O. Anselmino.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

**Index Phytochemicus.** Durch Dr. M. Greshoff.

**Thoms, H.:** Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin. II. Bd., 1905.

**Hartmann, G.:** Handverkaufstaxe für Apotheker. 14. Aufl., 1905.

**Marpmann, G.:** Die Nahrungs- und Genussmittel. I. Bd.: Die Nahrungsmittel aus dem gesamten Tierreich. Abteilung I: Milch- und Molkereiprodukte. 1. Lieferung.

**Bechhold, Dr.:** Wissenschaftliches und Technisches von den Kolloiden. — S.-A. 1905.

**Erdmann-Köthner:** Naturkonstanten. 1905.

**Heinr. Hänsel-Pirna:** Bericht über Januar—April 1905.

**Bulletin van het Koloniaal Museum te Haarlem,** No. 33. Mei 1905.

**Gmelin-Krauts** Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von A. Hilger und C. Friedheim. Heidelberg 1905. 1. Lieferung.

**56. Bericht** der Lese- und Redehalle der Deutschen Studenten in Prag.

**Ascherson-Gräbner:** Synopsis der mitteleuropäischen Flora. 37. und 38. Lieferung (Bd. III, Bg. 1—10), 1905.

**El palo amarillo** — Euphorbia elastica. S.-A. des Instituto medico nacional, Mexico.

**Bresler, Dr. J.:** Neuronal. S.-A. 1905.

**Zwintz, Dr. J.:** Über Bioferrin. S.-A. 1905.

**Missouri botanical garden XXI.** Report 1905.

**Royal Gardens Kew** Bulletin Appendix III. 1905.

**Schmitthenner, F.:** Pharmakognosie des Pflanzen- und Tierreiches. 1905. Sammlung Göschen.

**Cohn, Dr. G.:** Die Riechstoffe. 1904.
**Haber, Dr. Z.:** Thermodynamik technischer Gasreaktionen. 1905.
**Block, J.:** Über eine Reise in Südfrankreich, mit besonderer Berücksichtigung einiger Produkte Spaniens. 1905.
**Helfenberger Annalen.** 1904.
**Caesar & Loretz-Halle:** Bericht September 1905.
**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning-Höchst:** Prüfungsverfahren für die pharmazeutischen Produkte. 1905.

---

# Bücherbesprechungen.

571. **Die Entwicklung eingetragener Wortzeichen zu Warennamen, mit besonderer Berücksichtigung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel.** Von Gerichtsassessor Dr. Rathenau in Berlin.

Die vorstehende Arbeit ist im Archiv für Bürgerliches Recht, Bd. 27, veröffentlicht. Der Verfasser ist juristischer Hilfsarbeiter beim Kaiserlichen Patentamt. Er bezweckt mit seinen Darlegungen, die besonders vom Deutschen Apothekerverein ausgehenden Vorschläge völliger Beseitigung oder wenigstens zeitlicher Beschränkung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel einer kritischen Beleuchtung zu unterziehen.

Deshalb schildert er zunächst die Missstände, die sich aus der Erteilung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel ergeben haben sollen. Als solche erwähnt er die Konflikte rechtlicher Natur, die aus der Doppeleintragung von Wortzeichen in die Pharmakopoe und in die Zeichenrolle des Kaiserlichen Patentamtes entstehen. An Hand der Gesetze und der Rechtsprechung weist er nach, dass der Apotheker auf Bestellung einer wortgeschützten Ware nur die vom Zeicheninhaber hergestellte Ware abgeben darf, auch wenn chemisch identische Präparate anderer Herkunft vorhanden sind. Der Verfasser macht ferner auf die Schwierigkeiten bei der Umpackung und beim Weiterverkauf wortgeschützter Arzneimittel aufmerksam. Der Apotheker darf solche Ware nur mit Genehmigung des Zeicheninhabers umpacken und unter der wortgeschützten Bezeichnung weiterverkaufen.

Dann werden die Versuche erörtert, die gemacht worden sind, um der erwähnten Schwierigkeiten auf dem Boden des bestehenden Gesetzes Herr zu werden. Man hat beantragt, die in die Pharmakopoe eingetragenen Zeichen als Freizeichen in der Zeichenrolle zu löschen. In die Neuausgabe der Pharmakopoe sind die Arzneimittel unter ihrer wissenschaftlichen und nicht unter der geschützten Bezeichnung eingetragen worden. Beide Mittel sind fehlgeschlagen, weil die Erwähnung in der Pharmakopoe kein Grund zur Löschung der Wortzeichen ist und der Verkehr den eingeführten Wortzeichen gegenüber sich an die schwierigen wissenschaftlichen Bezeichnungen nicht gewöhnen kann. Auch den Gedanken, in das

Arzneibuch kurze amtliche Phantasienamen statt der ungeheuerlichen wissenschaftlichen Namen aufzunehmen, verwirft der Verfasser, weil diese amtlichen Bezeichnungen von Privatleuten als Warenzeichen okkupiert werden könnten und es ausserdem sehr fraglich erscheint, ob der amtliche Name den bisherigen eingebürgerten Namen im Verkehr verdrängen würde.

Ausführlich beschäftigt sich Herr Dr. Rathenau mit dem vom Apothekerverein vorgeschlagenen Radikalmittel, den Wortzeichenschutz für Arzneimittel überhaupt zu beseitigen oder doch auf eine bestimmte Zeit zu beschränken. Mit diesem Vorschlag kann er sich nicht befreunden, weil die deutsche chemische Industrie dadurch eine empfindliche Schädigung im Welthandel erleiden müsste. Das Ausland kennt eine Beschränkung des Wortzeichenschutzes nicht. Die Folge wäre also, dass der Deutsche auch des ausländischen Schutzes verlustig ginge und dem geschützten Ausländer gegenüber im Nachteil wäre, weil für die Registrierung im Auslande der Schutz im Inlande fast stets die Voraussetzung ist. Ausserdem stellen sich der Aufhebung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel nach Ansicht des Verfassers auch noch insofern Schwierigkeiten entgegen, als sich die Frage, ob ein Präparat als Arzneimittel anzusehen ist, schwer entscheiden lässt. Wie sollen die Fälle behandelt werden, in denen Wortzeichen für chemische Produkte eingetragen worden sind, deren Heilwirkung erst später entdeckt wird oder die sowohl als Heilmittel wie auch zu technischen Zwecken Verwendung finden? Eine zeitliche Beschränkung des Wortschutzes ist im Auslande ebenfalls unbekannt. Deshalb sprechen gegen ihre Einführung dieselben Gründe, die gegen die gänzliche Beseitigung des Wortschutzes vorliegen. Auch kann der Verfasser nicht befürworten, dass die Arzneimittel im Gesetz als Ausnahmen und ungleich den anderen Waren behandelt, ihnen privilegia odiosa auferlegt werden sollen.

Sein Vorschlag geht dahin, in das Gesetz zum Schutz der Warenbezeichnungen die Bestimmung aufzunehmen, dass ein Zeichen gelöscht werden soll, wenn es zur allgemein üblichen Warenbenennung geworden ist. Damit sind, so meint Herr Dr. Rathenau, alle Schwierigkeiten gehoben. Denn die hervorgetretenen Missstände seien nur darauf zurückzuführen, dass die geschützten Bezeichnungen zur tatsächlich unersetzlichen Benennung der Ware, zum sogenannten Warennamen geworden seien. Dies treffe hauptsächlich auf solche Waren zu, die aus nur einer Produktionsstätte herstammen, weil ihre Herstellungsverfahren patentiert sind oder als Fabrikgeheimnis bewahrt werden. „Durch das Patent hindurch entwickelt sich das ursprünglich eine Phantasiebezeichnung darstellende und daher schutzfähige Wort zum Warennamen.“ Beim Erlöschen der Patente bestehe dann der Wortschutz und damit die Monopolisierung der Ware weiter. Ein solches Monopol verdiene der Zeicheninhaber nicht. Auch sei die Monopolisierung speziell für Arzneimittel, aber auch für die übrigen Warenkategorien im allgemeinen Interesse nicht wünschenswert. Daher müsse das Patentamt ermächtigt werden, Wortzeichen, die zu allgemein üblichen Warenbezeichnungen geworden seien, zu löschen. Der Verfasser sucht nachzuweisen, dass eingetragene Wortzeichen auch

wirklich zu Warennamen werden können, und behandelt sehr eingehend die darüber vorhandene Literatur und Rechtsprechung. Er schildert die Rechtsverhältnisse im Ausland, wo zum Teil, wie in Frankreich, England und Amerika, der Wortschutz mit dem Patentschutz erlöschen soll, und wendet sich schliesslich auch noch gegen den Einwand, dass dem Zeicheninhaber durch die Löschung ein erheblicher Schaden zugefügt werde. Diesem könne der Zeicheninhaber dadurch begegnen, dass er seinem Zeichen, sobald es anfange, zum Warennamen zu werden, einen Zusatz gebe, durch den die Ware wieder als aus seiner Produktionsstätte herrührend charakterisiert werde.

Dies ist in kurzen Zügen der Gedankengang des Herrn Dr. Rathenau. Seine Ausführungen beweisen, dass er die Materie des Wortzeichenschutzes vollständig beherrscht und auf diesem Gebiete sowohl in der Literatur, wie auch in der Rechtsprechung des In- und Auslandes genau Bescheid weiss. Auch lässt sich nicht verkennen, dass er seine Ansicht mit grossem Geschick verteidigt und seine Gründe in klarer Weise vorbringt. Trotzdem können wir im Endziel seinen Bestrebungen nicht beipflichten.

Die Wortzeichen sollen von Amts wegen gelöscht werden, wenn sie zu allgemein üblicher Warenbenennung geworden sind. Liegt für die Löschung wirklich ein Bedürfnis vor und ist es überhaupt richtig, dass geschützte Wortzeichen zu Warennamen werden? Beide Fragen möchten wir trotz der Gegengründe des Herrn Dr. Rathenau verneinen.

Gewiss, für die Apotheker und Arzneimittelfabrikanten ist es unbequem, dass auf Bestellung wortgeschützter Ware nur das vom Zeicheninhaber hergestellte Präparat abgegeben werden darf. Aber wenn gestattet wäre, in solchen Fällen ohne weiteres die Konkurrenzware zu substituieren, so hiesse das, dem Zeicheninhaber die wohlverdienten Früchte seiner Arbeit vorenthalten. Er hat meistens mit grossem Aufwand an Mühe und Geld das Präparat unter der geschützten Bezeichnung eingeführt; wenn ihm dies glücklich gelungen ist — und wer entschädigt ihn für die vielen Fälle, wo die Einführung misslingt? — und er die Früchte seiner Tätigkeit ernten will, kommt die Konkurrenz und erntet mühelos, wo sie nicht gesät hat. Ist das gerecht? Nimmermehr. Wer aus der Fabrikation und dem Verkauf der betreffenden Ware Gewinn erzielen will, der soll auch die Kosten der Einführung und Reklame für sein Präparat nicht scheuen. Es ist möglich — und in diesem Kernpunkte stimmen wir mit Herrn Dr. Rathenau nicht überein — ein wortgeschütztes Präparat unter anderer Bezeichnung zu verkaufen. Wir erinnern an Saccharin; dasselbe Produkt wurde, und zwar in grossen Mengen, auch als Zuckerin, Süssstoff, Sycose usw. verkauft. Oder, um ein neues Arzneimittel zu nennen, an Aspirin. Das Präparat ist auch unter der wissenschaftlichen Bezeichnung Acetylsalicylsäure im Handel. Und diese Beispiele liessen sich noch beliebig vermehren! Saccharin war ein Präparat, dessen Herstellungsverfahren patentiert war, Aspirin ein freies Produkt, also ein Beweis, dass in beiden Fällen die geschützten Wortzeichen nicht unersetzlich sind. Damit ist eigentlich auch schon die zweite Frage beantwortet, ob geschützte Wortzeichen überhaupt zu Warennamen werden. Zum Begriff

des Warennamens gehört, dass die Ware nur mit dem betreffenden Namen im Verkehr benannt **wird** und benannt werden **kann**. Dies trifft auf geschützte Wortzeichen nicht zu. Ferner, jedes Warenzeichen, auch das Bildzeichen, erhält, wenn es eingeführt ist, eine gewisse Beschaffenheitsangabe. Der Zeicheninhaber will zwar, speziell mit dem Wortzeichen, seiner Ware auch einen Namen geben. Der Konsument der Ware legt auf das Zeichen aber immer nur Wert, wenn die gute Beschaffenheit der Ware erprobt und nachgewiesen ist, das Zeichen also zu einer Garantie für die gute Beschaffenheit der Ware geworden ist. Und gerade dann, wenn das Zeichen infolge der guten Beschaffenheit der Ware die anderen Zeichen verdrängt hat und allein im Verkehr eingebürgert ist, soll es als Artname gelöscht werden! Uns scheint dies eine Konsequenz zu sein, die dem Wortzeichenschutz überhaupt die Existenzberechtigung abspricht und deshalb im Rahmen unserer jetzigen Rechtsauffassung nicht ernstlich diskutiert werden kann.

Die Löschung der gut eingeführten Wortzeichen hätte aber noch ein anderes grosses Bedenken. Wenn ein Wortzeichen ins Freie fällt, so hat der Konkurrent die Berechtigung, es zu benutzen auch zur Bezeichnung bloss gleichartiger Waren. Dasselbe Zeichen würde also eventuell zur Bezeichnung verschiedener Waren dienen, das Publikum stände dieser Gefahr wehrlos gegenüber, weil es nicht imstande ist, am Aussehen der Ware zu erkennen, ob es auch wirklich die gewünschte Ware erhält. Dafür bietet ihm nur der Wortzeichenschutz die Garantie, und dies ist doch wohl auch der Hauptgrund gewesen, der zur Einführung der Registrierbarkeit von Wortzeichen geführt hat. Das Moment, dass das Wortzeichen, auch wenn es allein zur Bezeichnung einer Ware dient und der Verkehr keine anderen Bezeichnungen der Ware kennt, trotzdem seinen Charakter als Individualmarke, als Kennzeichen einer bestimmten Produktionsstätte bewahrt, ist unseres Erachtens von Herrn Dr. **Rathenau** nicht hinreichend gewürdigt. D.

---

572. **Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie.** Herausgegeben von Prof. Dr. J. Moeller und Prof. Dr. H. Thoms. V. Band.

In dem V. Bande, der die Kapitel „Ergotismus bis Gnomonia" bespricht, ist wiederum eine grosse Anzahl von Abhandlungen enthalten, die im Rahmen des für eine Real-Enzyklopädie Zulässigen als eine geradezu hervorragende Leistung angesehen werden müssen. Ohne dass dadurch die namentlich nicht angeführten Besprechungen eine Minderbewertung erfahren sollen, möchte ich besonders diejenigen über Ernährung, über Explosivstoffe, und darunter besonders wieder die für den Pharmazeuten wichtige Besprechung der explosiven Arzneistoffe erwähnen, dann die Kapitel Eisen, Extrakte, mikroskopische Präparate, Geheimmittel, gerichtliche Chemie, des weiteren auch, weil sie sehr ausführlich gehalten, Fehlingsche Lösung, Fermente und Glukose. Man möge jedoch diese Auswahl bestimmter Gruppen allein in dem Sinne auffassen, der für die Beurteilung einer jeglichen Rezension massgebend ist, nämlich dass es sich lediglich um Stichproben und inhaltlich

um die persönliche Auffassung des Referenten handelt. Deshalb mag auch eine Ergänzung der „Ernährung“ (Löbisch) nicht etwa als eine Kritik der in Form und Inhalt mustergültigen Leistung des Verfassers angesehen werden. Löbisch sagt und vertritt damit die allgemeine Anschauung, dass eine einseitige Änderung des Nährstoffverhältnisses, gleichviel nach welcher Richtung hin, bei längerer Dauer eingreifende Schädigungen des Individuums bedingen, d. h. also, wenn in einem Falle zu viel Eiweissstoffe, andererseits zu viel Fett und Kohlehydrate genossen werden, dass hierdurch der Organismus Schaden erleide. Das kann in diesem Umfange nicht aufrecht erhalten und soll durch folgende Versuche Chittendens widerlegt werden. Voit fordert für 70 *kg* Körpergewicht eine Eiweissmenge von 118 *g*, entsprechend 18,9 *g* Stickstoff. Chittenden hat dagegen bei Versuchspersonen in drei Kategorien (bei geistigen, mässig körperlichen Arbeitern und im athletischen Sport sich betätigenden Studierenden) festgestellt, dass bei einem Brennwert der Gesamtnahrung von 2500 Kalorien die Eiweisszufuhr bis auf einen N-Gehalt von 9,5 *g* herabgesetzt werden kann, d. h. 118 *g* Eiweiss (nach Voit) bis auf rund 60 *g* reduziert werden kann, ohne dass durch diese ganz beträchtliche Verschiebung des Nährstoffverhältnisses eine Schädigung der Individuen eintrat, ja es resultierte vielmehr eine Zunahme der Körperkraft (dynamometrische Messungen). Zuntz sieht die hohe Bedeutung der Studien Chittendens darin, dass sie die Berechtigung einer lange Zeit durchgeführten eiweissarmen Kost beweisen. — Ich selbst verfüge über eine andere interessante Beobachtung, die schon seit vielen Jahren genau verfolgt wird. In diesem Falle trat eine Verschiebung der Zahlen zwischen Fett und Kohlehydraten ein, ohne dass andererseits die Eiweisszufuhr beschränkt wurde. Kalorienwert der Gesamtnahrung etwa 3000 bei rund 80 *kg* Körpergewicht. Während früher an Fett 90 *g* und an Kohlehydraten etwa 300 *g* zugeführt wurden, liess ich das Verhältnis derart ändern, dass statt 90 *g* Fett rund 200 *g*, und statt 300 *g* Kohlehydraten nur 60 *g*, höchstens 70 *g* pro Tag verbraucht wurden. Auch hier trat eine sichtbare Schädigung des Organismus nicht ein, nicht einmal die Folgen eines Kohlehydrathungers, die zwar bei Beginn der neuen Diät sich einstellten, nach Verlauf mehrerer Wochen aufhörten und nunmehr seit 6 Jahren ausgeblieben sind. Es kann also auch in diesem Falle von einer Schädigung des Individuums nicht gesprochen werden. —

Ein sehr schönes Kapitel ist dasjenige über die Färbung der mikroskopischen Präparate. Die Bedeutung, welche der Gonococcus in der Feststellung und bei der Therapie der Gonorrhoe spielt, hätte es wünschenswert gemacht, gerade der Untersuchung derartiger Präparate, die doch gewiss auch in den Apotheken ausgeführt werden oder wenigstens ausgeführt werden sollten, einige Worte zu widmen. Dass bei der Besprechung der Gicht, über deren Ätiologie auch andere Anschauungen herrschen (Klemperer), gerade die Chinasäure als dasjenige Medikament hingestellt wird, das in therapeutischer Hinsicht den Erwartungen einigermassen entsprach, hat mich ein wenig überrascht, zumal die Literatur — und ich verweise hier u. a. auf eine Arbeit von Weiss — sich dieser An-

sicht des Verfassers nicht anschliesst. Ich glaube auch nicht daran, dass — wenigstens in Deutschland — die Chinasäure das „gebräuchlichste Gichtmittel" vorstellt.

Bei einzelnen Abhandlungen finde ich Hinweise darauf, dass gewisse Stichworte in späteren Bänden unter dem Alphabet besprochen werden sollen. Ein derartiges Vorgehen scheint mir nicht rationell zu sein. Ich würde ein umgekehrtes Verfahren vorschlagen und es daher beispielsweise für zweckmässiger erachten, wenn bei den Harnuntersuchungen, im vorliegenden Falle unter Glukose, nicht abgewartet worden wäre, bis der Buchstabe „P" (Präzisionsgärungssaccharometer) erledigt ist, sondern wenn das Lohnsteinsche Präzisionsgärungssaccharometer schon an dieser Stelle eine Besprechung erfahren hätte. Jedenfalls kommt dieser Apparat bei einer quantitativen Bestimmung der Glukose mehr in Betracht, als einige dort beschriebene Methoden, denen eigentlich nur ein historisches Interesse beizumessen ist.

Diese Einschaltungen vermögen den Wert der Real-Enzyklopädie nicht im geringsten zu schmälern. Sie steht an der Spitze aller Werke, welche für die Belehrung und Orientierung der Pharmazeuten erforderlich sind. Mit jedem neuen Bande dieser, der Gesamtpharmazie gewidmeten literarischen Erscheinung ist man erstaunt über den reichen Ertrag, den diese Sammlung den Interessenten bietet, und es kann nicht genug auf die Bedeutung desselben, wie auf den Nutzen, den die Real-Enzyklopädie der Pharmazie erweist, hingewiesen werden.

Ein derartiges Sammelwerk dürfte meiner Ansicht nach — und ich befinde mich sicher hier auch in Übereinstimmung mit allen nicht nur wissenschaftlich arbeitenden Fachgenossen — in keiner Bibliothek einer Apotheke fehlen. F. Goldmann-Berlin.

---

573. **Die Riechstoffe.** Von Dr. Georg Cohn in Görlitz. VI. Band, 2. Gruppe. II. Abteilung von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie. Braunschweig 1904. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Die Anordnung, Übersichtlichkeit und Bearbeitung des Stoffes ist in dankenswertester Weise durchgeführt.

Eine zusammenfassende Einleitung gibt eine Definition des Begriffes „Riechstoff", reichhaltige Literaturübersicht, historische Übersicht, Besprechung über das Vorkommen der Riechstoffe in der Natur und schliesslich die Bedeutung ihrer Darstellungsweisen und Methoden. Im folgenden Hauptabschnitte behandelt der erste, der allgemeine Teil, die Isolierung der Riechstoffe aus ihren Naturprodukten und die synthetischen Darstellungsmethoden. Der zweite spezielle Teil beschreibt die Riechstoffe im einzelnen und deren chemischen, physikalischen und physiologischen sowie biologischen Eigenschaften. Das Werk ist nicht nur für den Fachmann, sondern gleichermassen für den Chemiker, Pharmakologen, Physiologen und Biologen von dauerndem unschätzbaren Werte und daher jedem zu empfehlen, der sich über wissenschaftliche Fragen des Geruches orientieren will.

Während die Wohlgerüche vordem, bis in die neueste Zeit ausschliesslich der Natur, und zwar dem Pflanzenreich, entnommen wurden, haben die chemischen Wissenschaften neuerdings auch in der Erzeugung von aromatischen Riechstoffen solche Fortschritte gemacht und demzufolge hat die chemische Industrie derartige Erfolge aufzuweisen, dass sie mit der Natur auch auf diesem Gebiete der Bereitung von Riechstoffen in Wettbewerb treten kann. Diese Riechstoffe in ihrer Gesamtheit zum ersten Male zusammengefasst zu haben, ist das verdienstliche Werk des bekannten Chemikers Dr. Georg Cohn von der chemischen Fabrik Dr. Schuchardt in Görlitz. Sternberg-Berlin.

---

574. **Repetitorium für das Apothekergehilfenexamen. (Pharmazeutische Vorprüfung.)** Von Apotheker August Schmidt, Rimpar bei Würzburg. 2. verbesserte Auflage. — Stahelsche Verlagsanstalt in Würzburg, 1905. Preis 4 Mk.

Das kleine Werk will und kann ausführlichere Lehrbücher der Wissenschaften, mit denen sich der angehende Apotheker zu beschäftigen hat, nicht ersetzen. Denn die elementaren Grundlagen dieser Wissenschaften sind nicht gründlich genug erörtert, sie werden vielmehr nur kurz abgehandelt und der Hauptsache nach als bekannt vorausgesetzt. Als Repetitorium für Studierende, die das zu erledigende Pensum bereits einmal gründlich durchgearbeitet haben, wird das Buch entschieden gute Dienste leisten. Der Stoff ist sachgemäss ausgewählt, die Anordnung ist zweckentsprechend; Dinge, die von dem Lernenden erfahrungsgemäss schwieriger erfasst werden, sind klar erläutert. Die häufigen Hinweise auf die geschichtliche Entwicklung der Wissenszweige können in hohem Grade anregend und verständnisfördernd wirken, sie werden daher sehr vielen willkommen sein. Das Kapitel Asepsis, Antisepsis und Arzneiwirkung, das ja für Examenszwecke nicht direkt erforderlich ist, ist darum doch nicht überflüssig; überhaupt hat es der Verfasser vermieden, nur das fachwissenschaftlich Notwendigste zu bringen, er ist vielmehr stets bemüht das allgemeine Wissen zu fördern und Anregungen für weiteres Studium zu geben. Mit dieser Tendenz kann man sich nur einverstanden erklären. Da die Angaben des Buches zuverlässig sind, da es ferner auch die neueren Errungenschaften der Wissenschaft genügend berücksichtigt, so kann die Benutzung des Werkes nur empfohlen werden. — Einige Kleinigkeiten, die bei einer Neubearbeitung geändert werden könnten, seien hier erwähnt. Die Formel des Traubenzuckers (S. 80) ist nicht korrekt. Creolin (S. 83) kommt nicht im Steinkohlenteer vor. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle endigen nur dann auf -ol, wenn sie Alkohole oder Phenole sind (S. 90). Morphium soll zum mindesten 10 pCt., nicht 12 pCt., im Opium enthalten sein (S. 151). Ein Hinweis auf die Kontaktschwefelsäure wäre recht erwünscht; die Formel $(NH_4)_4C_3O_8$ für Ammoniumkarbonat ist wohl recht schwer zu merken und wäre besser daher zu entwickeln. Auch ein Kapitel über Isomerie, und wenn es noch so kurz wäre, würde nichts schaden. C. Mannich-Berlin.

---

575. **Naturkonstanten.** Von Erdmann-Köthner. — Berlin 1905. Verlag von Julius Springer.

Das vorliegende Werk bringt in alphabetischer Anordnung eine Sammlung der Naturkonstanten, die dem Chemiker und Physiker, wie überhaupt jedem Naturforscher bei ihren Arbeiten und Berechnungen unentbehrlich sind. Diese Konstanten, die man sich bisher in den einzelnen Lehrbüchern und Zeitschriften zusammensuchen musste, sind hier vereinigt und übersichtlich geordnet; ihr augenblickliches Auffinden ist wesentlich erleichtert durch eine geschickte Verwendung des Randindex, während eine schnelle Orientierung in den einzelnen Kapiteln ermöglicht ist durch verschiedenartigen Typensatz. Willkommen wird es manchem sein, dass bei den wichtigeren Abschnitten ausser den Angaben des betreffenden Zahlenmaterials sich kurze Definitionen und Erläuterungen über Wesen und Methodik des Gegenstandes befinden (vergl. z. B. die präzisen Ausführungen über Molekulargewicht, Analyse, Gase usw.). Sämtlichen Berechnungen sind zugrunde gelegt die vom Internationalen Atomgewichtsausschuss für 1905 vereinbarten Atomgewichtszahlen, wie die Verfasser denn überhaupt überall bestrebt waren, die neuesten Daten wiederzugeben, soweit deren Richtigkeit einwandfrei feststeht. Eine absolute Vollständigkeit in der Wiedergabe sämtlicher Naturkonstanten konnte naturgemäss nicht erreicht werden. Die Konstanten der Verbindungen, die als Wägungsformen in Betracht kommen, sind wohl lückenlos wiedergegeben, bei den rein physikalischen Konstanten musste jedoch eine sachgemässe Auswahl getroffen werden. Die Beigabe einer Tafel der fünfstelligen Logarithmen und Antilogarithmen mit vollständig ausgeschriebenen Proportionalteilen ist für die Benutzung des Buches von grossem Werte. Das Werk ist ein Nachschlage- und Hilfsbuch von grösster Bedeutung und wird viele und dankbare Freunde finden. A. Biltz-Steglitz.

---

576. **Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie.** Herausgegeben von C. Friedheim, o. ö. Professor an der Universität Bern (Prof. A. Hilger, der an leitender Stelle als Herausgeber fungierte, ist durch den Tod — am 18 Mai d. J. — ausgeschieden). Carl Winhors Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1905. 7. Auflage, 1. Lieferung (Bd. I, Bg. 1—4).

In der Ankündigung heisst es, das Handbuch werde in 3 Bänden (5 Abteilungen) in etwa 70 Lieferungen (à 4 Bogen) erscheinen, die Herausgeber hofften, in 3—4 Jahren das Werk zum Abschluss zu bringen.

Die 6. Auflage, von der Hilger den 2. Band, 2. Abteilung (1897 erschienen) von Seite 588 an bis zum Schluss des Bandes (Band 3, von Kraut redigiert, erschien vor dem zweiten; 1871—1875) redigierte, hatte rund 25 Jahre zum Erscheinen gebraucht. Die 7. (gänzlich umgearbeitete) Auflage soll trotz zahlreicher neuer, seit dem Erscheinen der vorigen Auflage gewonnenen Forschungsresultate nicht wesentlich kompendiöser werden; es soll dies dadurch erreicht werden, dass nennenswerte Kürzungen in allen den Fällen eintreten, wo dieselben durch die „Allgemeingut" gewordenen Kenntnisse zulässig und erforderlich sind.

Die vorliegende erste Lieferung tritt ohne Einleitung und allgemein-theoretische Abhandlungen sofort in die Spezialbehandlung der „Nichtmetallischen einfachen Stoffe und ihrer Verbindungen untereinander“ ein: sie umfasst die Materien: Sauerstoff ($O_2$), Ozon ($O_3$) und Atmosphärische Luft, bearbeitet von Prandtl-München.

Die allgemeine Anordnung ist im grossen und ganzen dieselbe wie in der 6. Auflage; als besondere grössere Abschnitte erscheinen, den neueren Forschungen der letzten Jahrzehnte entsprechend, die über „flüssigen Sauerstoff (mit zahlreichen physikalischen Konstanten), über atmosphärische und über flüssige Luft“ — noch nicht abgeschlossen.

Die behandelten Materien nehmen in der 7. Auflage (1. Lieferung) einen Raum von 64 Seiten ein, während sie in der 6. Auflage nur einen solchen von 33 Seiten umfassten. C. Virchow-Berlin.

---

577. **Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** Von G. Arends. — 2. Auflage. Verlag von Jul. Springer, Berlin.

Schon gelegentlich der Besprechung der ersten Auflage des „pharmazeutischen Bädekers“ habe ich auf die Vorteile hingewiesen, welche den Apothekern und nicht minder den Grossdrogenhändlern durch eine Zusammenstellung, wie sie Arends in einer mustergültigen Weise vorführt, erwachsen. Heute möchte ich hinzufügen, dass das nebenbei geschmackvoll ausgestattete Werkchen auch für die Ärzte ein ebenso unentbehrlicher Ratgeber sein dürfte, als dies für die beiden vorher erwähnten Interessentengruppen bereits der Fall ist.

Es wird sicherlich dem Buche von Vorteil sein, dass der Verfasser, auch meiner Anregung Folge leistend, die Angaben weiter ergänzte, welche auf die Fabrikationsstätte hinweisen, oder zum mindesten, aus welcher Quelle das Präparat bezogen werden kann. Nur wer in dauernder Fühlung mit Apothekern und Drogisten steht, vermag den Wert dieser Vervollständigung ganz zu würdigen. Der Verfasser hat die Liste bis auf die Erscheinungen der letzten Monate ergänzt und deren Indikationen besprochen. (Einige Präparate, welche schon Jahrzehnte lang den Arzneimarkt beherrschen, könnten ohne Bedenken gestrichen werden.) Er hat des weiteren bei vielen Arzneistoffen nicht nur die Art der Anwendung beschrieben, sondern auch bei gewissen Mitteln diejenigen Vorschriften hinzugefügt, welche das Auftreten von Nebenwirkungen aufheben oder mindestens wesentlich einschränken. Aus diesem Grunde wird das Buch dem Arzte recht willkommen sein. Eine Erklärung der wichtigsten medizinischen Fachausdrücke ist in der zweiten Auflage neu hinzugetreten. So wird der „Kleine rote Arends“ zweifelsohne weitere neue Freunde finden.

F. Goldmann-Berlin.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Einladung
zur
# Hauptversammlung.

Gemäss einem Beschlusse des Vorstandes findet die nach § 15 der Satzungen abzuhaltende Hauptversammlung

am

**Freitag, den 15. Dezember 1905,**

abends pünktlich um 7 Uhr

in Berlin, „Russischer Hof", Georgenstr. 21

statt.

Tagesordnung umstehend.

Im Anschluss an die diesjährige Hauptversammlung wird um $8^1/_2$ Uhr ein gemeinsames Essen im „Russischen Hof" stattfinden. (Gedeck Mk. 3,50.) Anmeldungen werden bis zum 14. Dezember an die Adresse des Schriftführers, Herrn Dr. F. Goldmann, Berlin W. 50, Spichernstr. 16, I, erbeten.

Berlin, Ende November 1905.

**Der Vorstand.**
I. A.: Thoms.

# Tagesordnung
für die
# Hauptversammlung.

---

1. *Bericht über die Kassenprüfung.*
2. *Wahl des Vorstandes und des Ausschusses.*
3. *Erstattung des Jahresberichtes.*
4. a) *Antrag des Herrn Professor Dr. C. Müller:*

   „Damen dürfen, entgegen der seitherigen Praxis, an den Versammlungen der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft teilnehmen und als Mitglieder aufgenommen werden."

   b) *Antrag des Herrn Dr. F. Goldmann:*

   „Die Anfertigung eines Registers für die ersten 15 Bände der Berichte ist sofort in Angriff zu nehmen. Es bleibt dem Vorstande anheimgestellt, eine geeignete Kraft mit der Ausführung der Arbeiten zu betrauen."

   c) *Antrag des Herrn Regierungsrat Dr. W. Busse:*

   „Eine Kommission ist einzusetzen zur Beschaffung von Material betreffend die Verwertung der in den deutschen Kolonien vorkommenden Heil- und Nutzpflanzen für die Pharmazie."

   *Korreferent: Herr Korps-Stabsapotheker a. D. L. Bernegau.*

---

## Vorschläge zu den Wahlen für das Jahr 1906.

**Für den Vorstand die Herren:**

Professor Dr. H. Thoms, Vorsitzender;
Oberstabsapotheker Dr. Holz, stellvertretender Vorsitzender;
Dr. F. Goldmann, Schriftführer;
Dr. M. Vogtherr, Schriftführer;
R. Schering, Schatzmeister.

**Für den Ausschuss die Herren:**

Korps-Stabsapotheker a. D. L. Bernegau, Berlin-Halensee;
Regierungsrat Dr. W. Busse, Berlin-Wilmersdorf;
Direktor H. Finzelberg, Berlin-Halensee;
Apotheker A. Liebaldt, Potsdam;
Professor Dr. C. Müller, Steglitz;
Dr. H. Salzmann, Vorsitzender des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin.

**Als Kassenprüfer die Herren:**

Oberstabsapotheker a. D. M. Hermel, Berlin-Charlottenburg;
Apotheker J. Alt, Berlin-Charlottenburg.

---

Für die Neuwahlen sind diesem Hefte Wahlkarten beigefügt, welche von den am persönlichen Erscheinen verhinderten Mitgliedern auszufüllen und dem Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. **H. Thoms**, Steglitz, Hohenzollernstr. 3, in verschlossenem, die Aufschrift „**Wahlzettel**“ tragendem Briefumschlage einzusenden sind.

---

# Kassenbericht

## der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

für die Zeit

vom 15. November 1904 bis 15. November 1905.

---

**A. Einnahmen:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bestand am 15. November 1904 | | Mk. | 9 301,99 |
| 606 Mitgliederbeiträge à 8 Mk. | | „ | 4 848,00 |
| 1 Mitgliedsbeitrag | | „ | 16,00 |
| Bestellgeldersparnis | | „ | 4,38 |
| Zinsen von 9200 Mk. 3prozentige Konsols vom 1./10. 04 bis 30./9. 05 | | „ | 276,00 |
| Zinsen von der Deutschen Bank für eingezahlte Gelder | | „ | 12,65 |
| | | Mk. | 14 459,02 |

**B. Ausgaben:**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Auslagen der Vorstandsmitglieder | Mk. | 122,54 | | |
| Für die Verwaltung der Bibliothek für die Zeit vom 1. Oktober 1904 bis 1. Oktober 1905 | „ | 300,00 | | |
| 1 Bücherregal mit Einlegeböden | „ | 38,20 | | |
| Honorar für wissenschaftliche Beiträge zu den Berichten | „ | 335,85 | | |
| 322 Einbände nach Angabe gebunden | „ | 217,20 | | |
| Gebr. Borntraeger für die Herstellung der Berichte per 1904 | „ | 3623,35 | | |
| Dieselben für Heft 1—6 per 1905 | „ | 1422,95 | | |
| Architektenverein Berlin für Saalmiete | „ | 50,00 | | |
| Zweimalige Leihgebühr usw. für den Projektionsapparat | „ | 39,00 | | |
| Für stenographische Aufnahme eines Vortrages des Herrn Professor Dr. Erdmann | „ | 30,00 | Mk. | 6 179,09 |
| Bestand | | | Mk. | 8 279,93 |

**Der Bestand setzt sich zusammen aus:**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 9200 Mk. 3prozentige preuss. Konsols, Kaufwert laut Kassenbericht vom 15. 11. 04 | Mk. | 8251,47 | | |
| Bestand bei der Deutschen Bank | „ | 21,66 | | |
| Barbestand | „ | 6,80 | Mk. | 8 279,93 |

Berlin, den 15. November 1905.

Gesehen und richtig befunden:

M. Hermel. Julius Alt.

Gesamt-Verzeichnis

der

# Mitglieder der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft

des Jahres 1905.

Abgeschlossen am 20. November 1905.

## A. Ehrenmitglieder:

Bourquelot, Dr. E., Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris, 42 rue du Sevres.

Keller, Dr. C. C., Kantonsapotheker und Sanitätsrat, Zürich.

van Ledden-Hulsebosch, M. L. Qu., Apoth.-Bes., Amsterdam, Nieuwendigk 17.

Léger, E., Pharmacien en chef de l'Hôpital Baujon à Paris, 208 Faubourg St. Honoré.

Peckolt, Dr. Th., Rio de Janeiro, Rua da Quitanda 159.

Poleck, Prof. Dr. Theodor, Geh. Regierungsrat, Breslau.

Vulpius, Dr. G., Medizinalrat, Heidelberg.

## B. Mitglieder:

Abel, A., Apoth.-Bes., Hamburg, Stadthausbrücke 30.

Alexander, Inhaber der Handelsgesellschaft Noris Zahn & Co., Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 48.

Alt, J., Apoth., Charlottenburg-Westend, Spandauerberg 7.

Altmann, P., Apoth., Berlin NW. 6, Luisenstr. 47.

Altschul, Dr. Michael, Chemiker, Wilmersdorf-Berlin, Hildegardstrasse 36.

Ammelburg, Dr. Alfred, Chemiker, Höchst a. M.

Amort, Dr., Stabsapotheker, Garnisonlazarett II, Tempelhof-Berlin, Kaiserin Augustastr. 9.

Andrae, Th., Apoth.-Bes., Flensburg.
Anselmino, Dr. Otto, Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, Privatdozent und Assistent am Chemischen Institut der Universität Greifswald.
Antrick, Dr. O., Direktor der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N. 39, Müllerstr. 170/171.
Appel, Regierungsrat Dr. Otto, Mitglied des Kaiserl. Gesundheitsamtes, Steglitz b. Berlin, Biologische Reichsanstalt.
Appler, Otto, Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Pestalozzistrasse 87a.
Apt, R., Apoth.-Bes., Berlin N. 20, Badstr. 11.
Arends, G., Apoth. und Redakteur, Friedrichshagen, Wilhelmstr. 55.
Arnold, Max, Inhaber einer Verbandstofffabrik, Chemnitz.
Arnold, Dr. Wilhelm, pr. K. Hofapotheker und Nahrungsmittelchemiker, München, Uhlandstr. 1.
Ausner, Leopold, Apoth.-Bes., Landeshut i. Schl.
Autenrieth, Dr. W., Professor an der Universität Freiburg im Breisgau, Zähringerstr. 31.
Auwers, Prof. K., Direktor des Chem. Institutes der Universität Greifswald.
Avé-Lallemant, Apoth.-Bes., Zanow, Reg.-Bez. Köslin.
Aweng, Dr. E., Apoth.-Bes., Barr, Elsass, Storchenapotheke.
Bauer, Dr. Rudolf, Apoth.-Bes., Alte Apotheke, Plauen i. V.
Battmann, Rich., Apoth.-Bes., Dresden 29, Sonnen-Apotheke.
Beckmann, Prof. Dr. E., Geh. Hofrat, Direktor des Universitäts-Instituts für angewandte Chemie, Leipzig, Brüderstr. 34, II.
Beckström, Dr. R., Apothekenverwalter im Neuen Städtischen Krankenhaus, Charlottenburg-Westend.
Bedall, Dr. C., Apoth.-Bes. und Magistratsrat, München, Thal 13.
Beer, M., Apoth.-Bes., Berlin C. 2, Spandauerstr. 33.
Bělohoubek, Dr. August, k. k. Universitätsprofessor, Prag II, Na Slupi 10.
Bergacker, C., Apoth, Wageningen, Niederlande.
Bergmann, M., Apoth.-Bes., Eisenberg (S.-Altbg.).
Bergh, Dr. Gustaf, Assistent am Pharmazeut. Institut in Stockholm.
Bermann, Apoth.-Bes., Berlin NW. 21, Turmstr. 16.
Bernard, Alfred Nicolaus, Professor Dr., Direktor des Institut Central de Chimie, Strs. Olari 7, Bukarest, Rumänien.
Berndt, E., Medizinal-Assessor, Jena, Kaiser Wilhelmstr. 12.
Bernegau, Ludwig, Apoth.-Bes., Korps-Stabsapotheker a. D., Halensee-Berlin, Joachim Friedrichstr. 42.
Beutler, Leop., Apoth., Berlin W. 62, Nettelbeckstr. 20, III.
Beuttel, Julius, Apoth.-Bes., Waldshut (Baden).

Beysen, Dr., Oberapoth. im Krankenhaus am Urban, Berlin S. 59.
Bieber, Carl, Apoth.-Bes. (Berliner Westend-Apotheke), Berlin W. 62, Kurfürstenstr. 80.
Biel, Dr., Chemiker, St. Petersburg, Kasanscher Platz 1.
Biernath, Dr., Korps-Stabsapoth. VII. A.-K., Münster, Nordstr. 28.
Biltz, Dr. Arthur, Assistent am Pharmazeut. Institut der Universität Berlin, Steglitz, Ahornstr. 25.
Bischof, Dr. O., Apoth. und Fabrikbes., Andernach a. Rh.
Blass, Dr. J., Oberapoth. an der Städt. Irrenanstalt Dalldorf.
Blell, C., Apoth.-Bes., Magdeburg.
Blell, Eduard, Apoth. und cand. phil., Bern, Erlachstr. 11.
Blezinger, Dr. Th., Apoth.-Bes., Schwäbisch Hall.
Block, J., Apoth., Bonn a. Rh., Argelanderstr. 29.
Blomquist, Arvid, Apoth.-Bes. in Stockholm, Apotheke S. A. Erik, Fleminggatan 57.
Bode, Kurt, Apoth., Berlin NW. 52, Paulstr. 8, p.
Boehm, Prof. Dr. R., Geh. Medizinalrat, Direktor des Pharmakolog. Instituts der Universität Leipzig, Seeburgstr. 100, II.
Böhme, Dr. Arthur, Apoth.-Bes., Bernau i. d. M.
Böhmer, Apoth., Berlin N. 58, Luisen-Apotheke, Danzigerstr. 1, III.
Böttger, Dr. H., Chefredakteur der Pharm. Zeitung, Berlin N. 24, Monbijouplatz 3.
Böttinger, Dr. Henry T., Geheimer Regierungsrat, M. d. A., Direktor der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
Bonvy, L. A., Apoth., Amsterdam, Holland.
Boorsma, Dr. W. A., Apoth. II. Kl. der Niederl. O.-I. Armee. Vorstand der IV. Abt. des botanischen Gartens in Buitenzorg auf Java.
Borges, B., Apoth., Hamm i. W., Markt 12.
Borgmann, Emil, Chemist in St. Louis, Mo. Bremen Station, Box 210.
v. Bose, Dr. M., Direktor der Chemischen Fabrik von Gehe & Co., Akt.-Ges., Dresden-N., Leipzigerstr. 11.
Brandt, Fr., Teilhaber der Firma: Clericus, Ziel & Co., Nürnberg, Marienstr. 14.
Brandt, Wilhelm, Elberfeld, Adler-Apotheke.
Braun, Dr. Karl, Inhaber eines chemischen Laboratoriums, Berlin C. 2, Kaiser Wilhelmstr. 38.
Brednow, K., Apoth.-Bes., Berlin N. 31, Ackerstr. 121.
Brestowski, A., i. Fa. Fr. Bayer & Co., Wien I, Hegelgasse 17.
Brodtmann, Dr. Fritz, Stabsapoth., Frankfurt a. O.
v. Broen, Apoth.-Bes., Gosslarshausen.
Brosowski, Hans, Apoth., Berlin W. 30, Motzstr. 19.

v. Brüning, Dr. Gustav, Direktor der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Brunner, Dr. Heinr., Professor an der Universität Lausanne (Schweiz), 5. Avenue Davel.
Bruns, Dr. W., Apoth.-Bes., Elberfeld.
Budde, Th., Kgl. Stabsapoth., Berlin NW. 5, Birkenstr. 29, III.
Bukofzer, O., Apoth.-Bes., Hamburg, Schlachterstr. 27/29.
Buschmann, Diedr., Gross-Drogenhandlung, Braunschweig.
Busse, Dr. Walter, Regierungsrat, Mitglied der Kaiserl. Biologischen Anstalt in Dahlem, Dozent an der Universität Berlin, Wilmersdorf-Berlin, Wilhelmsaue 16.
Byk, Dr. H., Direktor der Chemischen Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Oranienburg.
Caesar & Loretz, Grossdrogenhaus, Halle a. S.
Calliess, Dr. F., Apoth.-Bes., Berlin NW. 52, Alt-Moabit 18.
Causse, V., Apoth., Pharmaz. Visitator beim K. dänischen Gesundheits-Kollegium, Kopenhagen-V., Sagasvej 4.
Ciéslewicz, Fr., Apoth.-Bes. in Koschentin, O.-Schl.
† Conrady, A., Apoth.-Verw. in Dotzheim (Bez. Frankfurt a. M.).
Connstein, Dr. med. Wilh., Direktor der Vereinigten Chemischen Werke Charlottenburg, Berlin W., Fasanenstr. 98.
Contzen, O., Apoth.-Bes., Cöln a. Rh., Dom-Apotheke.
Crato, Dr. E., Korps-Stabsapoth. des XV. A.-K., Strassburg i. E.
Crone, Dr., Apoth.-Bes., Bad Ems.
Cruismann, Dr., Apoth.-Bes., Schmallenberg i. Westf.
Curtius, Geheimrat Prof. Dr. Theodor, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.
Dam, E., Apoth., Kopenhagen, Flügglebakkevej 75, I.
Darmstaedter, Dr. L., Fabrikbes., Berlin W. 62, Landgrafenstr. 18a.
Deér Endre, Dr., Apoth., a. o. Mitglied des Landessanitätsrates, Budapest IX, Soroksári-Utcza 11/13.
Degen, Dr. Joseph, i. Fa.: Degen & Ruth, Verbandsstofffabrik, Düren i. d. Rheinprovinz.
Deicke, Dr. Wilh., Apoth.-Bes., Berlin W. 57, Bülowstr. 36.
Deiter, Dr., Stabsapoth., Coblenz (Rhein). Castorhof 25, p.
Dennhardt, Dr. R., Baden-Baden, Langestr. 2.
Dennstedt, Prof. Dr. M., Hamburg, Chem. Staats-Laboratorium.
Diefenbach, Adolf, Apoth.-Bes., Bensheim a. d. Bergstrasse.
Diehl, Dr. Theodor, i. Fa. Aktiengesellchaft für Anilinfabrikation, Gross-Lichterfelde, Marienstr. 6a.
Dierke, Joh., Apoth., Elberfeld, Berlinerstr. 57.
Dieterich, Dr. Karl, Apoth., Direktor der Chem. Fabrik Helfenberg, Akt.-Ges., vorm. E. Dieterich, Helfenberg b. Dresden.

Dietze, Felix, Apoth. und Betriebschemiker, Berlin N. 20, Hochstrasse 34,
Doebner, Dr., ord. Professor an der Universität, Halle a. S.
Dragendorf, Dr. Kurt, Chemiker der A.-G. J. D. Riedel (Berlin), Grünau (Mark) Mittelstr. 5.
Droste, Stabsapoth., Posen, St. Martinstr. 49, p.
Duffhaus, Apoth.-Bes., Kaiserapotheke, Bonn a. Rh.
Duisberg, Prof. Dr. C., Direktor der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
Düsterbehn, Dr. Fritz, Apoth., Heidelberg, Blumenstr. 31.
Ehrenberg, Dr. Alex., Chemiker, Darmstadt, am Erlenweg 10.
Eichengrün, Dr. A., Chemiker der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
Eicker, Dr. Karl, Apoth.-Bes., Bünde i. Westfalen.
Eigel, Dr. Georg, Apoth.-Bes. und Nahrungsmittelchemiker, Godesberg am Rhein.
Eilers, A., Apoth.-Bes., Hecklingen.
Elsner, Hofrat Dr. F., Inhaber eines öffentlichen chemischen Laboratoriums, Leipzig, Sidonienstr. 51.
Emmerling, Prof. Dr. O., Berlin W., Meineckestr. 7.
Engelbrecht, Ad., Apoth.-Bes. in Eberswalde.
Engelhorn, Dr. F., Inhaber der Firma Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof.
Engelke, R., Apoth., Schöneberg-Berlin, Apostel Paulusstr. 2.
Erdmann, Dr. Ernst, Privatdozent, Leiter des Universitätslaboratoriums für angewandte Chemie, Halle a. S., Domplatz 1.
Erdmann, Friedr., Apoth.-Bes., Berlin NW., Helgoländer Ufer 19.
Eschbaum, Dr. Friedrich, Stadtapoth., Berlin C., Molkenmarkt 1.
Eschenburg, H., Apoth., Pharmacie Hausmann, Davos-Platz (Schweiz).
Fabbrucci, F., Apoth., Halensee-Berlin, Georg Wilhelmstr. 1.
Fahlberg, Dr. Const., Fabrikbes., Salbke-Westerhüsen a. E.
Feldhoff, August, Chemiker der A.-G. J. D. Riedel, Berlin N., Gerichtstr. 12/13.
Fendler, Dr. G., Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität und Leiter der Abteilung für Nahrungsmittelchemie, Steglitz, Südendstr. 2.
Ferrein, W., Apoth.-Bes., Kommerzienrat, Moskau, Nikolskaja.
Fiek, Max, Apoth., Eisenach.
Fiebrantz, F., Apoth., Berlin W. 15, Schaperstr. 15, II.
Finzelberg, H., Berlin-Halensee, Joachim Friedrichstr. 43.
† Fischer, Prof. Dr. B., Direktor des städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes, Breslau.

Fischer, Dr. Carl, Vorsteher des staatlichen chemischen Untersuchungsamtes in Bentheim bei Hannover.

Fischer, Friedr., Vorstand des pharm.-chem. Laboratoriums der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Flury, Dr. Ferdinand, Stabsapotheker, Würzburg, Leistenstr. 10.

Foerstner, F., Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Kaiser-Friedrichstr. 61b.

Fraenkel, Dr. Martin, Apoth.-Bes., Berlin, Leipzigerstr. 74.

Frerichs, Prof. Dr. G., Vorstand der pharm.-chem. Abteilung des Chemischen Universitäts-Institutes in Bonn a. Rh., Bismarckstrasse 33.

Freund, Prof. Dr. M., Frankfurt a. M., Stiftstr. 32.

Freund, Dr. M., Apoth.-Bes., Berlin W. 30, Münchenerstr. 45, I.

Freusberg, Ludwig, Apoth.-Bes., Andernach.

Friebel, Dr. Georg, Chemiker in der Chemischen Fabrik von J. D. Riedel, Bohnsdorf b. Grünau (Mark).

Friedlaender, D., Apoth.-Bes., Berlin N. 24, Oranienburgerstr. 37.

Fritzsch, Medizinal-Assessor, Breslau, Kaiser-Wilhelmstr. 95.

Frömsdorf, H., Apoth.-Bes., Berlin NW. 87, Alt-Moabit 35.

Froehner, Dr. phil. A., Kiel, Feldstr. 81, p.

Froelich, M., Medizinalrat, Apoth.-Bes., Berlin N. 24, Auguststrasse 60.

Fromm, Professor Dr. E., Freiburg i. B., Bismarckstr. 22.

Fromme, Dr. G., Apoth. in Halle a. S., Waisenhaus-Apotheke.

Fuchs, Dr. G., Biebrich a. Rh., Schöne Aussicht 4.

Fühner, Dr. Hermann, Wien XVIII, Hofstattgasse 23.

Fünfstück, Professor Dr. M., Vorstand des Botan. Instituts und Gartens der Techn. Hochschule in Stuttgart, Kernerstr. 29.

Gadamer, Professor Dr. J., Direktor des Pharmaz. Instituts in Breslau, Schuhbrücke 38/39.

Gamundi, Juan, Farmac. primero, Santander, Hospital Militar de Santoña, Spanien.

Geiger, Dr. Hermann, Apoth.-Bes., Basel, Rüdengasse 1.

Geyer, Hofrat Dr., Apoth.-Bes., Stuttgart, Büchsenstr. 10.

van Gelder, Herm., Apoth., Cleve.

Gescher, Cl., Apoth.-Bes., Gronau i. Westf.

Giese, Dr., Stabsapotheker, Charlottenburg-Berlin, Kantstr. 36.

Gildemeister, Dr. Ed., Direktor der Fabrik ätherischer Öle: Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.

Gilg, Professor Dr. Ernst, Steglitz-Berlin, Arndtstr. 34.

Giltay, P. A., Apoth. in Dordrecht, Holland.

Goeldner, Dr. M., Oberapotheker a. D., Apoth.-Bes., Pankow-Berlin.

Goldmann, Dr. Felix, Berlin C. 25, Alexanderstr. 33.

Goris, Dr. Albert, Pharmacien des hôpitaux, Hôpital Herold, Place du Danube, Paris XIX.

Gottheil, Dr. phil. Otto, Marineapoth. und Nahrungsmittelchemiker, Kiel, Adolfstr. 23.

Greinert, Dr. Max, Apoth.-Bes. und approbierter Nahrungsmittelchemiker, Ratibor, Einhornapotheke.

† Greinke, H., Apoth.-Bes., Adlershof bei Berlin.

Greshof, Dr. M., Haarlem (Niederlande), Kolonialmuseum.

Grimm, A. A. H., Apoth.-Bes., Hamburg 19, Emilienstr. 17.

Grohmann, Dr. Karl, Chemiker der A.-G. J. D. Riedel, Berlin N. 39, Gerichtstr. 12/13.

Grossmann, Max, Apoth.-Bes., Ludwigsruh (Neumark).

v. Grossmann, Dr. O., Betriebschemiker, Pfannenstiel bei Aue i. S.

Grundke, Th., Apoth.-Bes., Breslau VI, Friedrich Karlstr. 25.

Güldenpfennig, C., Apoth., Charlottenburg bei Berlin, Grolmanstrasse 54a.

Güldenpfennig, Friedr., Apoth., Altena i. Westf.

Güldenpfennig, Rud., Apoth.-Bes., Berlin N. 28, Arkonaplatz 5.

Guldensteeden-Egeling, C., Apoth., Zeist, Niederlande.

Günther, Dr. Fritz, Apoth. und Betriebschemiker, Berlin NW. 5, Rathenowerstr. 26.

Guttmann, Georg, Apoth.-Bes., Königsberg i. Pr.

Gützkow, P., Apoth.-Bes., Rixdorf bei Berlin.

v. Gusnar, Alfred, Apoth.-Bes., Berlin SW. 12, Friedrichstr. 206.

Haack, Dr. R., Chemiker, Berlin W. 35, Genthinerstr. 21, II.

Haas, Dr. sc. nat. Karl, Apoth., Assistent am Physiolog.-chem. Institut der Universität Tübingen.

Haase, Dr. Max, Apoth.-Bes., Berlin N. 1, Kastanien-Allee 70.

Haase, Fr., Apoth.-Bes., Halle a. S., Gr. Steinstr. 32.

Habedanck, P., Apoth., Berlin SO. 26, Admiralstr. 39, III.

Haensel, Gustav, Kommerzienrat, Pirna a. d. Elbe.

Hahn, Ed., Apoth.-Bes., Grünhain i. Sachsen.

Hanausek, Professor Dr. T. F., k. k. Gymnasialdirektor, Krems a. d. Donau, Täglicher Markt 5.

Hanow, Paul, Apoth.-Verw. in Stettin, Giesebrechtstr. 11.

Hansen, Dr. H., ord. Professor der Botanik, Giessen.

Hartmann, Dr. F., Apoth.-Bes., Ehrenbreitstein.

Hartmann, Dr., Apoth., Gutsbes., Fernsicht bei Kellinghusen (Holstein).

Hartung, C. F., Apoth., Potsdam, Victoriastrasse.

Hartwich, Dr. C., Professor am eidgenöss. Polytechnikum, Zürich.

Haslauer, F., Apoth.-Bes., Hösbach bei Aschaffenburg.

Haver, Karl, Apoth., Charlottenburg-Berlin, Röntgenstr. 3.

Hayn, Herm., Korps-Stabsapotheker a. D., Berlin W., Ansbacherstrasse 20/21.

Heffter, Dr. med. et phil., Prof., Bern, Medizin.-chem. Institut.

Heilmann, Dr., Fabrikbes., Chemische Fabrik Güstrow i. M.

Heise, Ch., Korps-Stabsapotheker des XIV. Armee-Korps, Karlsruhe (Baden), Sophienstr. 55.

Hell, Gustav, Apoth. und Fabrikbes., Troppau in Öst.-Schlesien.

Heller, O., selbständ. öffentl. Chemiker und Redakteur des „Seifenfabrikant", Berlin N. 4, Gartenstr. 112.

Hellwig, M., Apoth. und Fabrikbes., Berlin NO. 43, Neue Königstrasse 70.

Helwig, Burghard, Apoth.-Bes., Berlin S., Kaiser Friedrich-Platz 2.

Hentschel, Paul, Apoth., Zwönitz in Sachsen, Mitinhaber der „Chemischen Fabrik Zwönitz".

Herbst, Wilh., Inhaber der Firma Franz Hugershoff in Leipzig, Karolinenstr. 13.

Hermel, M., Oberstabsapotheker a. D., Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Hardenbergstr. 4/5.

Herrmann, C., Apoth.-Bes., Emden.

Herrmann, E., Apoth.-Bes., Berlin SW. 13, Alexandrinenstr. 112.

Herrmann, Hans, Apoth.-Bes., Berlin O. 34, Frankfurter Alle 74.

Herzberg, B., Apoth.-Bes., Spandau, Neuendorferstr. 92.

Herzberger, Apoth.-Bes., Potsdam.

Herzog, Carl, Apoth.-Bes., Berlin O. 17, Koppenstr. 22.

Herzog, Dr. J., Assistent am Pharmaz. Institut, Steglitz-Dahlem.

Hesselbarth, Dr. phil. G., Apoth.-Bes., Hertha i. S.

v. d. Heyde, J., Oberapotheker a. d. Kgl. Charité, Berlin NW. 6.

Heyl, Prof. Dr. Georg, Ober-Medizinalrat, Darmstadt, Fabrikstrasse 10.

Hilcker, Fr. W., Apoth.-Bes., Hamburg 23, Wandsbecker Chaussee 1.

Hilgendorf, Paul, Apoth., Berlin SW. 46, Hallesches Ufer 27.

† Hilger, Prof. Dr. A., Ober-Medizinalrat und Direktor des Pharmazeutischen Instituts an der Universität, München, Luisenstr. 25.

Hillen, Th. N. M., Apoth., Arnheim, Holland.

Hinneberg, Dr. phil. P., Apoth., Altona-Ottensen, Flottbeker Chaussee 29, I.

Hinsberg, Dr. O., Privatdozent, Freiburg i. B., Weiherhofstr. 8.

Hobein, Dr. M., Vorstand des chemischen Laboratoriums von Bender & Hobein, München, Gabelsbergerstr. 76a.

Hoffmann, Dr. J., Hofapotheker, Apoth.-Bes., Weimar.

Hoffmann, Dr. Max, Apoth.-Bes., Breslau, Brüderstr. 53.

Hoffmann, Dr. Rich., Apoth.-Bes. und Nahrungsmittelchemiker, Goldberg i. Schl.

Hoffmann, Dr. F., Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld.

Hofmann, Dr. B., Apoth. und Fabrikant, Berlin W., Hohenstaufenstrasse 43.

Hofmann, J. J., Apoth., Im Haag, Niederlande.

Hofmann, Dr. A., Königl. sächsischer Geh. Hofrat, Dresden, Goethestrasse 7.

Holdermann, Dr. E., Apoth.-Bes., Karlsruhe, Baden.

Hollatz, Eggert, Apoth.-Bes., Stettin, Oberwiek 61.

Holstein, A., Apoth.-Bes., Berlin N. 4, Gartenstr. 23.

Holz, Dr. M., Oberstabsapotheker im Kriegsministerium, Charlottenburg bei Berlin, Leibnizstr. 72.

Homeyer, Dr. J., Apoth.-Bes., Berlin W. 8, Friedrichstr. 160.

Hornemann, Dr. H., Apoth.-Bes., Halle a. S., Ulestr. 12, II.

Horowitz, Dr. Arthur, Chem. Institut Berlin N., Oranienburgerstrasse 60/63.

Hübner, Adolf, Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Scharrenstrasse 6.

Hubo, R., Apoth.-Bes., Arneburg a. d. Elbe.

Hugershoff, Dr. phil., Uerdingen a. Rhein.

Jacobsen, Dr. E., Apoth. und Redakteur, Charlottenburg bei Berlin, Englische Str. 5.

Jasper, M., Fabrikbes., Bernau i. d. M., Jasperweg 1—10.

Jehn, Dr. C., Apoth.-Bes., Vorsitzender des Ausschusses der Apothekerkammern, Geseke i. Westf.

Jenke, Fr., Apoth.-Bes., Heidelberg.

Jeserich, Dr. P., Handels- und Gerichts-Chemiker, Charlottenburg bei Berlin, Fasanenstr. 21, III.

Jochmann, Paul, Apoth.-Bes., Berlin C. 34, Mirbachstr. 12.

Jolles, Dr. Adolf, Dozent am k. k. technolog. Gewerbemuseum, Inhaber und Leiter eines behördlich genehmigten chemisch-mikroskopischen Laboratoriums und gerichtlicher Sachverständiger, Wien I, Schottenring 4.

†Jonas, F., Apoth.-Bes., Berlin O. 34, Königsbergerstr. 21.

Jonas, F. P., Apoth.-Bes. und Medizinal-Assessor, Stettin, Grenzstrasse 33.

Issleib, Dr., Korps-Stabsapotheker a. D., Apoth.-Bes., Bielefeld, Bürgerweg 42.

van Itallie, Dr. L., Apoth., Dozent an der Tierarzneischule, Utrecht.

Juckenack, Dr. A., Vorsteher des Untersuchungsamtes für Nahrungs- und Genussmittel beim Königl. Polizeipräsidium Berlin, Charlottenburg 5, Friedbergstr. 15.

Jungclaussen, C. A., Assessor für Pharmazie im Medizinal-Kollegium, Apoth.-Bes., Hamburg, beim Strohhause 10.
Jungmann, Lothar, Apoth.-Bes., Breslau XIII, Moritzstr. 29.
Kaas, C., Apoth., Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 33.
Kaehler, Max, Apoth. und Fabrikant, Steglitz bei Berlin, Filandastrasse 3.
Kalle, Dr. W. F., Fabrikbes., Biebrich a. Rh., Rheinstr. 48.
Karsten, Magister, Apoth.-Bes., Helsingfors.
Karsten, Professor Dr. G., Bonn, Arndtstr. 20.
Kassner, Prof. Dr. G., Münster i. W.
Kathe, Heinrich, Prokurist der Firma Wilhelm Kathe, Halle a. S.
Katz, Dr. J., Leiter des chemischen Laborat. von Dr. W. Schwabe, Leipzig-Reudnitz, Elsastr. 1.
Kayser, Dr. Georg, Oberapotheker am städt. Krankenhaus Moabit, Berlin NW. 21, Turmstr. 21.
Keferstein, Karl, Kommerzienrat, Berlin W. 15, Kurfürstendamm 64.
Keller, W., Apoth.-Bes., Gelsenkirchen.
Kennert, Ernst, Apoth., Charlottenburg bei Berlin, Hardenbergstrasse 4/5.
Kerkhoff, Dr. Clemens, Oberapotheker und approb. Nahrungsmittelchemiker, Lathen, Reg.-Bez. Osnabrück.
Kern, Dr. H., Chem.-pharm. Laboratorium, Strassburg i. E., Rheinziegelstr. 12.
Keseling, Dr., Stabsapotheker, Strassburg i. E., Oberlinstr. 19.
Kienast, E., Apoth.-Bes., Essen a. R., Engel-Apotheke.
Kippenberger, Prof. Dr. Carl, Bonn, Weberstr. 116.
Kleesattel, Dr. H., Apoth.-Bes., Kirchheim u. T. in Württemberg, Donaukreis.
Kleist, Dr. med. Hans, Schwedt a. O., Paradeplatz 109.
Klemm, R., Apoth., Gera (Reuss j. L.), Kirchgasse 4.
Kliem, Dr. Paul, Apoth., stud. med., Halle a. S., Universität.
Klinger, Prof. Dr., Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Königsberg i. Pr.
Knauer, Dr. W., Apoth.-Bes., Elmshorn.
Knoevenagel, Prof. Dr. E., Heidelberg, Zähringerstr. 28.
Knoll, Dr. Albert, Fabrikbes., Ludwigshafen a. Rh.
Kober, Hofrat F., Apoth., Redakteur der Südd. Apoth.-Zeitung, Stuttgart, Hohenstaufenstrasse.
Kobert, Prof. Dr., Direktor des pharmakol. Institutes, Rostock i. M., Georgstr. 72.
Kobligk, E., Apoth.-Bes., Berlin S. 42, Oranienstr. 148.
Kochs, Dr. J., Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, Berlin W. 50, Achenbachstr. 12.

Koek, A., Apoth.-Bes., Amsterdam, Noorderstraat, hoek Vijzelgracht.
Koeppen, O., Apoth., Potsdam, Jägerallee 30.
Kohl, Prof. Dr. G., Marburg a. d. Lahn.
Kolbe, Hofrat Dr. C., Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden.
Kondakow, Prof. Dr. Iwan, Direktor des Pharmazeut. Institutes der Universität Jurjew, Livland, Karlowastr. 24.
König, Herm., Apoth., Görlitz, Luisenstr. 15.
Korn, Paul, Betriebschemiker, Berlin, NW. 21, Crefelderstr. 5.
Körner, Dr. Moritz, Chemiker, Grünau, Bahnhofstr. 4a.
Kraft, Dr. Ernst, Apoth.-Bes., Bad Kissingen.
Kranzfelder, Osc., Apoth., Breslau, Heiligegeiststr. 13, II.
Krause, Korps-Stabsapotheker a. D., Apoth.-Bes., Dortmund.
Krause, Prof. Dr. G., Redakteur der Chemiker-Zeitung, Cöthen (Anhalt).
Krieger, Ed., Apoth.-Bes., München, Thierschplatz.
Krug, E. L., Apoth.-Bes., Berlin O. 34, Zorndorferstr. 53.
Krüger, Dr. Friedr., Friedenau-Berlin, Wielandstr. 36.
Krumbholtz, Karl, Apoth.-Bes., Potsdam.
Kühn, Dr. B., Vorsteher des Chem. Laborat. der Kgl. Regierung zu Stettin, Freihafen.
Kulka, Max, Apoth.-Bes., Weisswasser.
Kunckell, Dr. F., Privatdozent, Chem. Universitäts-Laboratorium in Rostock i. M.
Kuntze, W., Apoth.-Bes, Aue (Erzgebirge).
Kunz-Krause, Dr. Hermann, Medizinalrat, Professor, Vorstand des chemischen Institutes der tierärztlichen Hochschule, Kgl. sächs. Apothekenrevisor, Dresden-A., Ludwig Richterstr. 6, I.
Kunze, Dr. phil., Apoth.-Bes., Leipzig, Hirschapotheke.
Küster, Prof. Dr. William, Stuttgart, Schubartstr. 8.
Küstenmacher, Dr. Max, Apoth., Berlin NW. 6, Luisenstr. 49.
Laboschin, Dr., Apoth.-Bes., Berlin SW. 48, Friedrichstr. 19.
Lamar, Wm. R., Chemiker in den Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., U. S. A.
Lamp, Bernhard, Apoth.-Bes., Oldenburg i. Gr.
Lange, Apoth.-Bes., Potsdam, Königstrasse.
Langgaard, Prof. Dr. A., Berlin NW. 7, Dorotheenstr. 34A.
Laux, Dr. W., Apoth.-Bes. und Apothekenrevisor, Berlin C. 25, Prenzlauerstr. 45a.
Laves, Dr. E., Privatdozent und städtischer Apothekenverwalter, Hannover, Militärstr. 5A, II.
Lefeldt, M., Kgl. Oberprovisor, Berlin N. 24, Schloss Monbijou.
Lenz, Dr. W., Oberstabsapoth. a. D., Berlin NW. 52, Thomasiusstr. 23.

Leo, Dr. J., Apoth., Dresden-N., König-Albertstr. 14.
Lesmüller jun., M., Apoth.-Bes., München, Theatinerstr. 45.
Leuchter, M., Apoth. und Chemiker, Friedenau bei Berlin, Albestrasse 30.
Leunenschloss, Otto, Apoth.-Bes., Aplerbeck, Westf.
Lewinsohn, Dr. J., Apoth., Berlin SW. 46, Königgrätzerstr. 82.
Lex, Hans, Apoth.-Bes., Nürnberg.
Liebaldt, A., Apoth., Potsdam, Breitestr. 27.
Liebe, J. Paul, Fabrik diätetischer Präparate, Dresden, Berlinerstr. 48.
Liebenthal, B., Apoth.-Bes., Berlin W. 35, Genthinerstr. 20.
Liebreich, O., Prof. Dr., Geh. Medizinalrat, Direktor des Pharmakologischen Instituts, Berlin NW. 7, Neustädt. Kirchstr. 9.
Liecke, C., Apoth.-Bes., Berlin W. 8, Leipzigerstr. 93, Pelikan-Apotheke.
Liertz, H., Apoth.-Bes., Landau (Pfalz).
Lieske, Dr. P., Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, II. Assistent am Kgl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.
Lietz, O., Kaiserl. Marine-Apotheker, Kiel, Holtenauerstr. 135, II.
Liljenström, Gottfr., Apoth. in Upsala, Schweden, Apotheket Hägern.
Linde, Dr. O., Professor an der techn. Hochschule in Braunschweig, Göttingstr. 9.
Link, Dr. A., Korps-Stabsapotheker a. D., Apoth.-Bes., Hildesheim.
Linke, H., Oberapotheker am städtischen Krankenhaus Friedrichshain, Berlin NO. 43.
Lohmann, Dr. W., Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, vereidigter und öffentl. angestellter Handelschemiker der Handelskammer von Berlin, Friedenau bei Berlin, Rheinstr. 9a.
Lorbach, W., Apoth.-Bes., Worms a. Rh.
Loessner, Dr. Woldemar, Apoth.-Bes., Leipzig, Löwen-Apotheke.
Loth, Dr. Franz, technischer Direktor der Ned. Cokainefabriek, Amsterdam, Koninginnenweg 191.
Loy, Friedr., Apoth.-Bes., Elvira-Apotheke, München, Elvirastr. 7.
Lübcke, Dr. Heinrich, Apoth.-Bes., Hamburg, Hofweg 40/42.
Lublin, Dr. Alfred, Chemiker, Berlin S., Ritterstr. 82.
Lücker, Dr. E., Apoth.-Bes., Vorsteher der Pharmazieschule in Berga a. d. Elster.
Lüders, Dr. Carl, Apoth.-Bes., Thale a. Harz.
Lüdtke, Dr. F., Korps-Stabsapotheker, Altona a. Elbe, Allee 183.
Madsen, E., cand. chem. und Apoth., Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin in Steglitz-Dahlem.
Mannich, Dr. C., Apoth., Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Steglitz.

Marchand, Heinrich, Apoth. und Betriebschemiker, Berlin W. 57, Alvenslebenstr. 11 a.

Marpmann, G., Apoth. und Inhaber eines bakteriolog. Institutes, Leipzig, Salomonstr. 25.

Marschall, P., Apoth.-Bes., Berlin C. 2, Königstr. 51.

Matthes, Prof. Dr. Herm., Direktor des Institutes für Pharmazie, Jena, Kahlaische Str. 3.

Mayer, Max, Apoth.-Bes., München, Theresienstr. 1.

Medicus, Dr., Professor an der Königl. Universität, Würzburg, Sanderglacisstr. 4.

Mehler, J., Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Uhland-Apotheke.

v. Meister, Dr. Herbert, Direktor der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Meltzer, A., Apotheker und Fabrikleiter, Berlin N. 20, Wiesenstrasse 11, I.

Merck, Medizinalrat Dr. E., Fabrikbes., Darmstadt.

Mertitsch, H., Apoth.-Bes., Vallendar a. Rhein.

Mertzhaus, H., Apoth., Dresden-Blasewitz, Südstr. 2.

Meulenhoff, Dr. J. S., Apoth. in Zwolle, Holland.

Meyer, Dr. Richard J., Privatdozent an der Universität, Berlin W. 10, v. d. Heydtstr. 16, II.

Michaelis, Prof. Dr. A., Direktor des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Rostock i. Mecklenburg.

Mie, Georg, Apoth.-Verw. des Friedrich-Wilhelm-Hospitals und der Siechenanstalten, Berlin NO. 55, Fröbelstr. 17.

Mielck, Dr. T. B. Wwe., Hamburg, 24 bei der Kuhmühle.

Model, Dr. med. Aug., Bezirksarzt a. D., Weissenburg a. Sand.

Moeller, Prof. Dr. H, Greifswald, Brinkstr. 75.

Moeller, H. J., Apoth.-Bes., Kopenhagen N., Nörresbros Apoth.

van de Moer, Dr. Joh., Apoth., Doetinchem, Niederlande.

Molle, Dr. B., Apoth., Berlin NW. 6, Luisenplatz 9, II.

Morawsky, N., Apoth., Berlin W. 50, Pragerstr. 21.

Moser, K., Apoth.-Bes. in Landau, Pfalz.

Müller, Dr. Carl, Professor an der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin und Vorstand der physiolog. Abteilung der Gärtnerlehranstalt zu Dahlem, Steglitz, Zimmermannstr. 15.

Nadolny, Ernst, Grosskaufmann, Basel, Socinstr. 5.

Naumann, Prof. Dr. A., Geh. Hofrat und Direktor des Chemischen Laboratoriums in Giessen, Ludwigstr. 21.

Naumann, J. H. Th., Oberapotheker im Allgemeinen Krankenhaus St. Georg, Hamburg, Lohmühlenstrasse.

Necker, G., Ingenieur, i. Fa. G. Christ & Co., Berlin S. 42, Fürstenstrasse 17.

Niederstadt, Dr. B., Apoth. an der Anstalt für Epileptische in Wuhlgarten bei Biesdorf.

Nielsen, Chr. H., Apoth. in Nibe (Dänemark).

Nördlinger, Dr., Flörsheim.

Nothnagel, Dr., Korps-Stabsapotheker des Gardekorps, Charlottenburg bei Berlin, Bismarckstr. 51.

Oberdörffer, O. C., Apoth.-Bes., Hamburg 30, Hoheluft-Chaussee 71.

von Oefele, Baron Dr. med., Bad Neuenahr (Coblenz).

Oesterle, Prof. Dr., Pharmazeut. Institut der Universität Bern.

Oven, Dr. phil. Ernst von, Chemiker in der Elberfelder Papierfabrik Zehlendorf, Berlin W. 57, Katzlerstr. 7, I.

Paradeis, Dr., Stabsapotheker, Karlsruhe (Baden), Sofienstr. 7.

Partheil, Prof. Dr. A., Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität, Königsberg i. Pr., Hintertragheim 16.

Pascoe, A. F. H., Fabrik chem.-pharm. Präparate, Homburg-Höhe.

Paul, Prof. Dr. phil. et med. Th., Geh. Regierungsrat, München, Richard Wagnerstr. 5, II.

Pax, Dr. F., Professor und Direktor des Botan. Gartens, Breslau.

Pensky, Eugen, priv. Apotheker, Magdeburg-Buckau, Schönebeckerstr. 26.

Peschkes, Dr. Max, Chemiker, Freudenberg, Kr. Siegen.

Peters, Hermann, Apoth., Waldhausen vor Hannover, Güntherstrasse 3.

Peters, Dr. W., Apoth.-Bes., Braunschweig, Wolfenbüttlerstr. 15.

Petersen, Dr. phil. A., Apoth., Kopenhagen, Gammeltorvs-Apotheke.

Petzet, Th., Oberapotheker, Allgemeines Krankenhaus, Hamburg-Eppendorf

Pfrenger, Dr. phil. M., Apoth., öffentl. angestellter und vereideter Handelschemiker, Cöln a. Rh., Friedrichstr. 57.

Philipp, Korps-Stabsapotheker a. D., Apoth.-Bes., Schneidemühl, Wilhelmsplatz 9.

Philipson, Dr. O., Apoth.-Bes., Leer in Ostfriesland.

Piekenbrock, R., Apoth.-Bes., Eschweiler.

Piorkowski, Dr., Inhaber eines bakteriologischen Institutes, Berlin NW. 6, Luisenstr. 45.

Piutti, Prof. Dr. Arnaldo, Direktor des Chem.-pharm. Institutes der Universität Neapel.

Plate, F., Apoth.-Bes., Hamm-Hamburg.

Plücker, Dr. phil. Wilh., Solingen, Weyerstrasse.

Pohl, Gustav, Apoth., Wiesbaden, Nerothal 61.

Polak, Jacobus, stellvertr. Chemiker, Apoth. a. D., Vorsitzender der Neederl. Maatsch. ter bevorder. der Pharmacie, Amsterdam, Paulus Polterstr. 40.

Polenske, Dr. E., Apoth. und Chemiker, Hilfsarbeiter am Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin NW., Klopstockstrasse.
Polstorff, Dr. Carl, Professor an der Universität Göttingen, Hainholzweg 17.
Proskauer, Prof. Dr. B., Charlottenburg, Uhlandstr. 184, I.
Quilitz, G., Kaufmann, Halensee, Joachim Friedrichstr. 51.
Rath, E., Apoth., Frankfurt a. M., Grosse Bockenheimerstr. 52.
Raths, Rob., Apoth, Berlin NW. 6, Luisenstr. 19.
Redlich, Dr. W., Berlin N., Schwedterstr. 35a.
v. Reiche, Dr. H., Apoth.-Bes., Hamburg, Klosterstr. 30.
Reimers, Dr. M. N., Apoth., Aarhus, Dänemark, Löwenapotheke.
Reinsch, Dr., Direktor des städtischen Untersuchungsamtes, Altona, Moltkestr. 10.
Reiss, Paul, Apoth.-Bes, Lüdinghausen i. Westf.
Reiss, Dr. R., Charlottenburg bei Berlin, Knesebeckstr. 28.
Reissmann, A., Apoth.-Bes., Schmölln in Sachsen-Altenburg.
Remelé, C., Korps-Stabsapotheker III. A.-K., Charlottenburg bei Berlin, Leonhardstr. 22, III.
Reuter, Dr. Ludwig, Philadelphia, Pa. U. S. A. — P. O. Box 155.
Reuter, Fr., Apoth.-Bes., Berlin N. 58, Schönhauser Allee 87.
Richter, Oskar, Apoth., Steglitz-Berlin, Schlossstr. 17, III.
Richter, Dr. P., Apoth.-Bes., Berlin W. 35, Steglitzerstr. 72.
Rieck, H., Apoth., Friedrichroda i. Th., Tusculum.
Riedel, Fritz, Fabrikbes., Berlin N. 39, Gerichtstr. 12/13.
Riedel, Paul, Fabrikbes., Berlin N. 39, Gerichtstr. 12/13.
Riesenfeld, Dr. J., Apoth.-Bes., Berlin N. 39, Reinickendorferstr. 1.
Rietz, Apoth.-Bes. in Zossen.
Rimbach, Prof. Dr., Chemisches Institut der Universität Bonn a. Rh.
Ritsert, Dr. Ed., Frankfurt a. M., Gutleutstr. 75.
† Roegglen, Dr. H., Chemiker, Berlin N. 65, Schulstr. 16.
Roelig, Dr., München, Hirtenstr. 24.
Rohrbeck, Dr., Fabrikbes, Berlin NW. 6, Karlstr. 24. I.
van Romburgh, Dr. P., Utrecht (Holland).
Romijn, Dr. G., Apoth.-Bes., Hertogenbusch (Holland), Peperstraat F. 141.
Rosenthaler, Dr. L., Privatdozent, Pharmazeutisches Institut der Universität Strassburg i. E.
Rossow, Bernh., Apoth.-Bes., Eberswalde, Löwen-Apotheke.
Rothe, O., Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Spandauerstr. 36.
Rügheimer, Prof. Dr. L., Kiel, Düppelstr. 73.
Rühle, Dr. J., Nahrungsmittelchemiker und I. Assistent am Königl. Chemischen Laboratorium zu Stettin.
Rühmekorb, A., Apoth., Oldenburg i. Gr., Hirschapotheke.

Ruff, Prof. Dr. O., Direktor des Chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule, Danzig-Langfuhr.

Sachs, Hans, Inhaber eines bakteriolog. Institutes, Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 145.

Sachse, Ed., Apoth.-Bes., Berlin O. 27, Blumenstr. 73, Blumen-Apotheke.

Saft, Julius, Apoth.-Bes., Breslau, Ring 59.

Salzmann, Apoth.-Bes., Ahaus i Westf.

Salzmann, Dr. H., Apoth.-Bes., Vorsitzender des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin W. 15, Joachimsthalerstr. 22/23.

Sandlund, Henrik, Apoth.-Bes., Kristinestadt (Finnland).

Sandow, Dr. Ernst, Chem. Fabrik, Hamburg.

Sauermost, Justus, Apoth.-Bes., Vreden (Westfalen).

Saur, Dr. R., Apoth.-Bes., Schwarzenbeck (Lbg.).

† Schacht, Dr. Karl, Med.-Rat, Berlin NW. 23, Lessigstr. 5, I.

Schade, Otto, Apoth.-Bes. und Apothekenrevisor, Berlin SW. 47, Grossbeerenstr. 52.

Schäfer, Dr. Jos., Apoth.-Bes., Essen a. d. R.

Schaller, M., Apoth.-Bes., Koburg.

Schär, Prof. Dr. Eduard, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität, Strassburg i. Els.

Scheinert, Rich, Hofapoth., Apoth.-Bes., Potsdam, Lindenstrasse.

Scheitz, Dr. E, Apoth.-Bes., Meerane in Sachsen.

Schelenz, Hermann, Apoth. in Cassel, Kaiserst. 53.

Schellenberg, Ernst, Apoth.-Bes., Mannheim.

Schemmann, Dr. Fr., Apoth.-Bes., Hagen i. Westf.

Schering, Richard, Apoth.-Bes., Berlin N. 4, Chausseestr. 19.

Schindelmeiser, J., Magister der Pharmazie, gelehrter Apotheker der kaiserlichen Universität Jurjew (Dorpat), Petersburgerstr. 44.

Schirmer, J., Apoth.-Bes., Saarburg, Lothringen, Langestr. 37.

Schlockow, Dr., Apoth. der tierärztlichen Hochschule, Berlin NW., Philippstr. 13.

Schlüter, Dr. phil. Heinrich, Chemiker, Berlin NW. 6, Hannoversche Str. 21, I.

Schmidt, Dr. Hugo, Regierungsrat, Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Berlin NW. 23, Klopstockstr. 18.

Schmidt, Dr. Julius, Privatdozent, Stuttgart, Seestr. 47.

Schmidt, Dr. phil. Walther, Kaiserlicher Marineapotheker und Nahrungsmittelchemiker, Wilhelmshaven, Kaiserstr. 74, I.

Schmieder, Dr., i. Fa. Rump & Lehners, Hannover.

Schneider, Dr. Alfred, Leiter der Pharmazeutisehen Zentralhalle für Deutschland, Dresden-A. 21, Schandauerstr. 43.

Schneider, Dr. P., Apoth.-Bes., Sprottau.

Schobert, O., Apoth.-Bes., Dresden-A., Uhland-Apotheke, Uhlandstrasse.
Schoepp, R., Apoth. in Maastricht, Holland.
Scholtz, Prof. Dr. Max, Greifswald, Fischstr. 17.
Scholvien, Dr. L., Fabrikbes., Grünau (Mark).
Schoenknecht, E., Apoth.-Bes., Berlin N. 28, Vineta-Platz 1.
Schottmüller, Theodor, Apoth.-Bes. in Trebbin, R.-B. Potsdam.
Schroeder, P., Apoth, Berlin N. 4, Chausseestr. 19.
Schröder, Friedr., Apoth.-Bes., Reinickendorf bei Berlin, Residenzstrasse 40.
Schröter, Dr Aug., Apoth., Hannover, Friesenstr. 24a.
Schulte im Hofe, Dr. A., Berlin SW., Dessauerstr. 11, II.
Schultz, Dr. phil., Korps-Stabsapotheker, Königsberg i. Pr., Hohenzollernstr. 4.
Schulze, Heinrich, Apoth.-Bes., Berlin NW., Turmstrasse.
Schuster, Apoth.-Bes., Zehdenick.
Schütte, Dr. phil. W., Apoth.-Bes., Hoym (Anhalt).
Schwabe, Dr. Wilmar, Apoth. und kgl. sächs. Kommerzienrat, Leipzig.
Schwarz, F., Apoth.-Bes., Brandenburg a. Havel.
Schwarz, Th., Apoth.-Bes., Arnsberg.
Schweissinger, Dr. phil. Otto, Medizinalrat, Apoth-Bes., Dresden-A., Dippoldiswalder Platz 3.
Scriba, Julius, Apoth.-Bes., Reinheim, Hessen.
Securius, Dr. Rudolf, Fabrikbes., Bramsche bei Osnabrück.
Securius, Herm., Apoth.-Bes., Spantekow in Pommern.
Seel, Privatdozent Dr. Eugen, Stabsapoth., Stuttgart, Neckarstr. 79.
Seifert, Dr., Direktor der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden.
Seifert, Richard, Konsul, Mitinhaber der Firma Brückner, Lampe & Co., Berlin C. 19, Neue Grünstr. 11.
Seiffert, F., Apoth.-Bes., Tauentzien-Apotheke, Breslau, Neue Taschenstr. 26.
Senger, Adolf, Apoth.-Bes., Pretzsch, Reg.-Bez. Merseburg.
Serno, Dr. J., Apoth.-Bes., Weissenfels a. S.
Sest, Adolf, Apoth.-Bes., Hamborn a. Rhein.
Seybel, Dr. Georg, Stabsapotheker, Danzig, Stadtgraben 15, III.
Seybold, Benno, Apoth.-Bes., Gremsdorf, Bez. Liegnitz.
Sicha, A., Magister der Pharmazie, Redakteur der Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apothekervereins, Wien IX, Spitalgasse 31.
Sieberg, Heinrich, Apoth.-Bes., St. Johann (Saar).
Siedler, Dr. Paul, Berlin N. 39, Müllerstr. 172A.

Silberstein, Dr. Ernst, Apoth.-Bes., Kaiser-Friedrich-Apotheke, Berlin W. 6, Karlstr. 20a.

Skubich, Dr. phil. Alfred, Apoth., Charlottenburg-Berlin, Marchstrasse 15, II.

Slevogt, Aug., Apoth.-Bes., Aschersleben, Wilhelmstr. 38.

Spiegel, Privatdozent Dr. L., Berlin NW., Dorotheenstr. 34a, Pharmakologisches Institut der Universität.

Spiegelberg, Dr. Paul, Rostock, Blücherplatz.

Spiess, Dr. phil. P., Apoth., Linnich, Rheinland.

Stamm, Fr., Apoth.-Bes., Gerstungen.

Stecher, R., Apoth -Bes., Stade.

Stein, Hermann, Apoth.-Bes., Durlach i. Baden.

Steinhorst, Apoth.-Bes., Prenzlau.

Stephan, C., Apoth.-Bes., Dresden.

Steppuhn, Dr. Herm., Apoth., Langfuhr bei Danzig.

Stich, Dr. Conrad, Apoth.-Bes., Leipzig, Kreuz-Apotheke, am Bayrischen Platz.

Stiebitz, Adolf, Apoth.-Bes., Berlin NO. 55, Greifswalderstr. 10.

Stiehler, Paul, Apoth.-Bes., Altenburg, S.-A., Stadt- und Löwen-Apotheke.

Stock, Dr. Georg, Apoth.-Bes., Wurzen i. Sachsen.

Stollé, Dr. Robert, Professor, Heidelberg, Bergstr. 5, II.

Strebel, R., Apoth.-Bes., Zweibrücken.

Stroebe, Dr. phil. Friedr., Grossherzogl. Hofapotheker, Apoth.-Bes., Karlsruhe i. Baden, Kaiserstr. 201.

Süss, Dr. Paul, Assistent an der Königl. Zentralstelle für öffentl. Gesundheitspflege zu Dresden und Mitherausgeber der Pharmazeutischen Zentralhalle, Dresden-Blasewitz, Gustav-Freitagstr. 7.

Tafel, Prof. Dr. Julius, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Würzburg.

Teichgräber, E., Berlin N. 24, Linienstr. 121.

Telle, Hans, Korps-Stabsapotheker im XIX. Armeekorps (2. K. S.), Leipzig-Gohlis, Wilhelmstr. 9.

Terberger, Rud., Apoth.-Bes., Meiderich.

Thaysen, Holger, Apoth., Gl. Torvs-Apotheke. Nytorv 29, Kopenhagen-K.

Thelen, Dr. Mathias, Apoth.-Bes., Cöln a. Rh., Mauritiussteinweg 57.

Thoenissen, A., Apoth.-Bes., Kevelaer.

Thoiss, Gust. A., Apoth.-Bes., Bukarest, Rumänien, Cálea Victoriei 170.

Thomae, Dr. Carl, Apoth. und Nahrungsmittelchemiker, Privatdozent an der Universität Giessen, Bergstr. 5.

Thoms, Prof. Dr. Hermann, Leiter des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin, Steglitz bei Berlin, Hohenzollernstr. 3.

Thost, Dr. R., Verlagsbuchhändler, Gross-Lichterfelde bei Berlin, Wilhelmstr. 27.

Thümen, Franz, Apoth., Assistent am Pharmazeutischen Institut der Univerität Berlin, Steglitz-Dahlem.

Tietz, Dr., Apoth.-Bes., Strausberg.

Titz, Kgl. Sächs. Stabsapotheker, Leipzig-Gohlis, Meinlingstr. 6.

Traffehn, R., Apoth.-Bes., Berlin NO. 18, Büschingstr. 15.

Traube, Prof. Dr. W., Oberassistent am Pharmazeutischen Institut der Universität, Berlin W. 30, Maassenstr. 14.

Tschirch, Dr. A., Professor und Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Bern.

Tuurala, Emil, Apoth. bei Herrn Apoth.-Bes. Sandroos, Helsingfors, Finnland.

Uhl, J, Apoth.-Bes., Germersheim, Pfalz.

Uhlig, P., Apoth.-Bes., Alt-Ruppin, Reg.-Bez. Potsdam.

Uhlmann, Dr. P. Wilh., Direktor der Chemischen Fabrik von J. D. Riedel A.-G., Grünau i. Mark.

Ulex, Georg F., Apoth.-Bes., Hamburg, Stubbenhuk 5.

Ullrich, Apoth.-Bes. und Staatsrat, Witebsk in Russland.

Unger, Dr. H., Apoth.-Bes., Würzburg.

Upmeyer, W., Apoth.-Bes, Lübbeke in Westfalen.

Urbanczyk, Dr. A., Apoth-Bes., Königshütte, O.-Schl.

Utz, Korps-Stabsapotheker im Kgl. Bayer. II Armeekorps, Würzburg.

Varges, Korps-Stabsapotheker in Dresden-N., Kurfürstenstr. 9, p.

Virchow, Dr. C., Chemiker, Charlottenburg bei Berlin, Fraunhoferstrasse 16.

Vogtherr, Dr. Hans, Chemiker der A.-G. J. D. Riedel (Berlin), Bohnsdorf bei Grünau (Mark).

Vogtherr, Dr. M., Apoth., approb. Nahrungsmittelchemiker, beeideter und öffentlich angestellter Handelschemiker der Handelskammer von Berlin, Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 20.

Voigt, Prof. Dr. Alfred, Assistent am botanischen Museum, Hamburg VII, Bei dem Besenbinderhof 52.

Volbehr, Dr. B., Apoth.-Bes., Bremerhaven, Lloydapotheke.

Vorlaender, Prof. Dr. D, Halle a. S., Martinsberg 4.

Voss, Dr. pharm. P. A., Apoth., Rotterdam, Holland.

Voswinkel, Dr. A., Apoth.-Bes., Berlin W. 57, Kurfürstenstr. 154.

Waldow, Stabsapotheker, Magdeburg, Pionierstr. 10, II.

Warburg, Dr. O., Professor der Botanik an der Kgl. Universität, Berlin W. 15, Uhlandstr. 175.

Weber, Adolf, Fabrikant, Radebeul bei Dresden.

Wedel, Dr. Arthur, Apoth., i. Fa. Dr. G. F. Henning, Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 141, I.
Wefers-Bettink, Prof. Dr. H., Direktor des Pharmazeutischen Instituts, Utrecht.
Wegener, Paul, i. Fa. Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW. 40, Haidestr. 54—57.
Wegner, A., Apoth. und Redakteur, Grunewald-Berlin, Villa St. Rochus.
Weichelt, W., Korps-Stabsapoth. a. D., Apoth.-Bes., Coblenz a. Rh.
Weichsel, F., Apoth.-Verw., Lichtenberg in Braunschweig.
Weigert, Apoth.-Bes., Breslau, Ohlauerstr. 3, Aesculap-Apotheke.
Weigt, Dr., Korps-Stabsapotheker des V. Armeekorps, Posen W. 3, Neue Gartenstr. 54.
Weil, Dr. Albert, Fabrikbesitzer, Görlitz.
Weill, F., Apoth.-Bes., Charlottenburg bei Berlin, Bismarckstr. 81.
Weinland, Prof. Dr. Rudolf, Tübingen, Kelternstr. 20, II.
Weiss, Dr. Franz, Vorstand der Apotheke des akadem. Krankenhauses in Heidelberg.
Weiss, Dr. phil. Fritz, Bremen, Bismarckst. 105.
Weiss, Dr. H., Apoth.-Bes., Ludwigshafen a. Rh.
Weiss, Dr. med. Jul., Universitätsdozent, Wien I, Kohlenmessergasse 6.
Weiss, Dr. J., Apoth.-Bes., Bad Oeynhausen.
Weldert, Dr. R., Berlin SW. 13, Alte Jakobstr. 145, II.
Welzel, Apoth.-Bes., Frankenstein in Schlesien.
Wemmel, H., Apoth.-Bes., Höxter (Westf.).
Wenk, H., Apoth., Berlin NW. 87, Beusselstr. 26, II.
Wentzel, Regierungsrat Dr. phil., Mitglied des Kaiserlichen Patentamtes, Berlin S., Brandenburgstr. 72/73, II.
Weppen, Dr. H., Apoth., Inhaber der Firma Dr. Weppen und Lüders, Blankenburg a. H.
Wick, O., Apoth.-Bes., Löwen-Apotheke, Pforzheim, Bleichstr. 27.
Wiegand, Dr. Fr., Apoth., Hamburg, Borgfelderstr. 66.
van der Wielen, P., Apoth., Lektor an der Universität, Direktor des Galenisch-Pharmazeutischen Laboratoriums der Universität, Amsterdam, Kloveniersburgwal 84.
Wijsman, Prof. Dr. H. P., Direktor des Pharmazeutischen Instituts, Leyden.
Will, Dr. Hans, Apoth.-Bes. und Nahrungsmittelchemiker, Nordhausen a. H.
Willems, Gouvernements-Apoth., Leiter der Regierungsapotheke, Bangkok in Siam.
Willstätter, Dr. Richard, Professor an der Universität, München, Briennerstr. 40.

Wimmer, Dr. Herm., Inhaber eines chemisch-analytischen Laboratoriums, Stettin.

Windrath, R., Apoth.-Bes. und pharmazeut. Assistent des Medizinal-Kollegiums, Hamburg 19, Linden-Allee 2.

Winkler, Dr. med. Ferdin., Nordbahnarzt, Wien II, Praterstr. 21.

Winter, Privatdozent Dr. H., Chemiker an der Kgl. Bergakademie in Berlin, Pankow, Spandauerstr. 5.

Wintgen, Dr. M., Korps-Stabsapotheker bei der Kaiser-Wilhelms-Akademie, Charlottenburg bei Berlin, Knesebeckstr. 17.

Winzheimer, Dr. Erich, Chemiker in der Chem. Fabrik von J. D. Riedel A.-G., Pankow-Berlin, Mendelstr. 46.

Wirth, Dr. Ad., Apoth.-Bes., Wesel.

Witte, Dr. Friedr. Carl, Fabrikbesitzer, Rostock i. M.

Witte, Dr. Rich., Chemiker in der Chem. Fabrik von J. D. Riedel A.-G., Bohnsdorf bei Grünau (Mark).

Wobbe, Willy, Apoth., Redakteur der Apotheker-Zeitung, Pankow-Berlin, Breitestr. 6.

Wockowitz, E., Apoth., Wernigerode, Burgstr. 46, I.

Wohlgemuth, Friedr., Apoth.-Bes., Hamburg, Eppendorfer Landstrasse 97.

Wolff, Dr. Karl, Chemiker, Berlin N. 4, Wöhlertstr. 9, III.

Wolff, Karl, Apoth., Chemiker der A.-G. J. D. Riedel, Berlin N., Pankstr. 47.

Wolff, Dr. W., Apoth., Bernburg.

Wolffenstein, Dr. Rich., Professor an der Technischen Hochschule, Charlottenburg, Wichmannstr. 12c.

Wolfrum, C. F., Apoth., Augsburg, Böheimstr. 3.

Woerner, Dr. Emil, Berlin NW., Bochumerstr. 4.

Wormstall, Korps-Stabsapotheker des X. Armeekorps, Hannover, Lützeroderstr. 3.

Wulff, Dr. C., Oberapoth. der Irrenanstalt Herzberge und approb. Nahrungsmittelchemiker, Lichtenberg bei Berlin

Zernik, Dr. Franz, Biebrich a Rh., Rheinblickstr. 8.

Ziegenbein, Dr. H., Vorsteher des chem.-hygienischen Untersuchungsamtes der Stadt Stralsund, Fährstr. 7.

Zitelmann, F., Apoth.-Bes., Berlin N. 40, Invalidenstr. 94.

Zitelmann, Gust., Apoth.-Bes., Berlin NO. 18, Pallisadenstr. 81.

Zölffel, Dr. Georg, Apoth.-Bes., Berlin W. 30, Neue Winterfeldstrasse 32.

Zörnig, Dr. Heinr., Assistent am Kgl. pflanzenphysiolog. Institut, München, Josephplatz 9.

Zumbroich, Apoth.-Bes., Barmen-Wupperfeld, Löwen-Apotheke.

# Protokoll der 144. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 9. November 1905, abends 8 Uhr,

im Restaurant „Zum Heidelberger".

---

Anwesend waren 65 Mitglieder und 19 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Alt, Arends, Beckström, Bernegau, Biltz, Blass, Bode, Brodtmann, Budde, Callies, Dietze, Dragendorff, Eschbaum, Fendler, Fiebrantz, Finzelberg, Froelich, Frömsdorf, Gilg, Goldmann, Göldner, Grohmann, Haack, Hermel, v. d. Heyde, Holz, Katz, Kayser, Kochs, Lenz, Leuchter, Liebaldt, Linke, Lohmann, Mannich, Nothnagel, von Oven, Pensky, Redlich, Remelé, Reuter, Salzmann, Schade, Schering, Schlockow, Schlüter, Fr. Schroeder, P. Schroeder, Schulte im Hofe, Siedler, Skubich, Stephan, Thoms, Traube, H. Vogtherr, M. Vogtherr, Wegener, Wenzel, Winter, Winzheimer, Wobbe, Wolff, Wörner, Wulff; und b) als Gäste die Herren: Diels, Franz, Froelich, Goehl, Hahn, Hemucke, Hohmann, Kuhn, Lucius, Madsen, Peter, Reissner, Ruhemann, H. Schade, P. Schade, Schultze, Schulz, Schweninger, Seemann, Weil, Wilcke.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 30 Minuten und gibt der Versammlung Kenntnis von dem Ableben zweier Mitglieder, des Herrn Prof. Dr. Bernh. Fischer in Breslau und des Herrn Medizinalrat Dr. C. Schacht in Berlin. Er hebt die Verdienste hervor, die die Verstorbenen sich erwarben und überlässt die eingehende Würdigung dieser Verdienste den Nekrologen, die in den Berichten der Gesellschaft veröffentlicht werden sollen. Die Gesellschaft ehrt das Andenken der Dahingeschiedenen durch Erheben von den Sitzen. — Das letzte Protokoll wird genehmigt. — Herr

Salzmann erhebt Einspruch gegen die Aufnahme der in Heft 7, S. 266 unter „Bücherbesprechungen“ befindlichen Abhandlung: „Die Entwickelung eingetragener Wortzeichen zu Warennamen, mit besonderer Berücksichtigung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel“. Einmal handele es sich bei der zugrunde liegenden Rathenauschen Arbeit nicht um ein Buch, sondern um eine Veröffentlichung im „Archiv für bürgerliches Recht“, die auch in die Fachzeitungen übernommen sei. Dann aber gehe diese Abhandlung weit über den Rahmen einer Bücherbesprechung hinaus, indem sie sich mit der von Rathenau erörterten Streitfrage selbst ausführlich beschäftige und dabei zu einer gänzlichen Ablehnung des Rathenauschen Vorschlages gelange. An sich sei gegen eine solche Stellungnahme, wenn sie in der hier beobachteten Form erfolge, nichts einzuwenden. Da der behandelte Gegenstand aber nicht zu den pharmazeutischen Wissenschaften gehöre, wohl aber wirtschaftliche Interessen der Pharmazie und der Grossindustrie berühre, so hätte der Austrag der Streitfrage in den Berichten der Pharmazeutischen Gesellschaft um so weniger erfolgen sollen, als das Endergebnis des ungenannten Verfassers zugunsten der Grossindustrie gegen die Bestrebungen des Apothekerstandes ausfalle. Gerechterweise hätte wenigstens der Standpunkt des Apothekervereins zu der Frage nicht nur gestreift, sondern eingehend gewürdigt werden müssen. Redner bittet, diesen Einspruch in das Protokoll aufzunehmen, und für die Folge die Aufnahme von Abhandlungen, die ausserhalb der wissenschaftlichen Pharmazie liegen und gleichzeitig wirtschaftliche oder fachpolitische Fragen zum Gegenstand haben, unterlassen zu wollen. Herr Goldmann gibt Aufklärung über die Gründe, welche eine Besprechung der Rathenauschen Abhandlung rechtfertigten, wonach die Überweisung der Arbeit seitens des Autors an die Schriftleitung mit dem Wunsche begleitet wurde, sie in den Berichten einer Besprechung zu unterziehen. Eine solche erfolgte aus der Feder eines auf dem Gebiete des Markenschutzgesetzes erfahrenen Anwaltes. Herr Wenzel bestätigt den ersten Teil der Goldmannschen Ausführungen. — Es erfolgt dann die Aufnahme von 6 neuen Mitgliedern. — Nachdem Vorsitzender das Präsidium an Herrn Holz abgetreten hat, hält Herr Thoms seinen Vortrag: „Zur Gerbstoffforschung“. Der Vortrag fand lebhaften Beifall bei den Anwesenden. — Darauf spricht Herr Eschbaum über: „Kritik der amtlichen Prüfungsmethoden der Spirituspräparate“. — Als letzter Redner des Abends teilt Herr Lenz seine Erfahrungen über: „Zwei kleine Arbeitsgeräte“ mit, nämlich über einen Halter mit Spiralfeder, um Schmelzpunktröhrchen am Thermometer zu befestigen, sowie über einen Doppeltrichter mit abnehmbarer

Filterplatte. Auch diese Mitteilungen nahm die Gesellschaft mit grossem Beifall entgegen. — Vorsitzender spricht den Rednern seinen Dank aus und schliesst die Versammlung um 11 Uhr.

Thoms, Vorsitzender. M. Vogtherr, Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Flury, Dr. Ferdinand, Stabsapotheker, Würzburg, Leistenstr. 10.

Freusberg, Ludw., Apoth.-Bes., Andernach.

Lange, Apoth.-Bes., Potsdam.

Madsen, E., cand. chem. und Apotheker, Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin in Steglitz-Dahlem.

Rosenthaler, Dr. L, Privatdozent, Pharmazeutisches Institut der Universität Strassburg.

Schlockow, Dr., Apotheker der Tierärztlichen Hochschule Berlin.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen die Herren:

Krause, Dr. Walter, i. Fa.: Grossdrogenhaus und Chemische Fabrik, Magdeburg, Katzensprung 1—4.

Mai, Dr. Karl, Adjunkt beim Pharmazeut. Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der kgl. Universität, München, Karlstr. 29.

Nithack, G., Apoth.-Bes. in Obornigk bei Breslau.

Remmler, Dr. Hugo, Apoth., Berlin N., Anklamerstr. 38.

Roessler, A., i. Fa.: Heyl & Meske, Grossdrogen- und Spezialitäten-Handlung, Stettin.

Alle vorgeschlagen durch Goldmann und Thoms.

Schultze, Wilh., Apoth. am Städtischen Krankenhaus am Friedrichshain, Berlin O., Bötzowstr. 10. — Vorgeschlagen durch Linke und Thoms.

# Mitteilungen.

## 542. H. Thoms-Steglitz-Berlin: Zur Gerbstoffforschung.

Erste Mitteilung.

Vorgetragen in der Sitzung am 9. November 1905 vom Verfasser.

Meine Herren! Es sind jetzt bald 15 Jahre vergangen, als in einer der Sitzungen unserer Pharmazeutischen Gesellschaft Theodor Waage[1]) die Frage aufwarf und zur Diskussion stellte: Was sind Gerbstoffe? Mit Recht bezeichnete Waage es als ein Unding von einem Gerbstoff zu sprechen. In der Botanik habe man sich deshalb auch fast durchweg des Plurals dieses Begriffes bedient. Für noch zweckmässiger hält Waage die Bezeichnung „gerbstoffartige Körper", denn es seien darunter Stoffe zu verstehen, welche mit dem Gerbstoffe par excellence, als welchen man den der Eichenrinde zu bezeichnen pflegt, eine Reihe von Ähnlichkeiten chemischer wie physikalischer Art zeigen. Da es sich hier um Stoffe verschiedenster Konstitution handelt, so gebe es auch kein einziges Reagens, welches als typisches für die Summe jener Körper zu betrachten wäre.

Die seit jener Zeit bekannt gewordenen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Gerbstoffe haben diesen Ausspruch Waages bisher nicht zu erschüttern vermocht. Das darf auch nicht wundernehmen; ist doch eine scharfe Abgrenzung, was man unter „Gerbstoffen" oder „gerbstoffartigen Körpern" verstehen soll, noch immer nicht erfolgt, trotzdem seit über hundert Jahren Chemiker sich mit diesem Gegenstande beschäftigen. Es ist sehr lehrreich, die Entwicklung der Gerbstoffchemie historisch zu verfolgen. Wer sich hierüber eingehender unterrichten will, dem sei das Studium der betreffenden Kapitel des neuerdings erschienenen Buches Czapeks[2]), „Biochemie der Pflanzen" empfohlen. Im folgenden daraus einige Angaben.

1) Ber. d. d. Pharm. Ges. 1891. I. 92.

2) Biochemie der Pflanzen von Friedrich Czapek in Prag. Verlag von G. Fischer in Jena 1905. II. Bd. pag. 569 § 7. „Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate."

Von den älteren Chemikern hat sich besonders gründlich Berzelius[1]) mit den Gerbstoffen befasst. Braconnot[2]) gewann im Jahre 1831 aus der Gallussäure Pyrogallol. Sehr sorgfältig studierten später Liebig[3]) und Stenhouse[4]) die Chemie der Gerbstoffe.

Den rotbraun und dunkelbraun gefärbten Produkten, welche schon beim Abdampfen der wässerigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Säure aus den Gerbstoffen entstehen, gaben Stähelin und Hofstetter[5]) den Namen Phlobaphene. Hesse[6]), Hlasiwetz[7]), Grabowski[8]) zeigten, dass die natürlichen Phlobaphene den künstlich aus Gerbstoffen erhaltenen Produkten sehr ähnlich sind.

Für das Phlobaphen der Eichenrinde bewies Böttinger[9]) die Übereinstimmung mit dem künstlichen Eichenrot. Strecker[10]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass eine Reihe von Gerbstoffen beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet, und in der Folge hat man viele Gerbstoffe als Glykoside angesehen. Im Jahre 1793 entdeckte Deyeux die Gallusgerbsäure oder das Tannin, und Scheele gewann daraus durch Gärung die Gallussäure. Gallusgerbsäure ist angeblich in verschiedenen Organen einer grossen Zahl von Pflanzen gefunden worden. Eingehender untersucht wurden in der Neuzeit ausser dem Tannin die Ellagsäure[11]),

1) Jahresb. Bd. VII pag. 248 (1828); Pogg. Annal. Bd. X pag. 257 (1827).

2) Annal. chim. phys. (2) Tome XLVI pag. 206 (1831).

3) Annal. chim. phys. (2) Tome LVII pag. 417 (1834).

4) Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV pag. 361 (1845).

5) Liebigs Arnal. Chem. Pharm. Bd. LI pag. 63 (1844).

6) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CIX pag. 341 (1859).

7) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CXLIII pag. 270 (1867).

8) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CXLV pag. 1 (1868).

9) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CCII pag. 269 (1880), Bd. CCLVII pag. 248 (1890); Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVII pag. 1123 (1884).

10) Liebigs Annal. Chem Pharm. Bd XC pag. 328 (1854).

11) Braconnot (Ann. chim. phys. (2) Tome IX pag. 181 (1818) — Vauquelin (Ann. chim. phys. (2) Tome XXXVII pag. 173 (1828) — Strohmer (Monatsh. f. Chem. Bd. II pag. 539 (1881) — Graebe (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 36, 212 (1903) — Barth und Goldschmiedt (Ber. d. d. chem. Ges. 11, 846 (1878) — 12, 1237 (1879) — Wiener Akad. Sitzungsber. Bd. 79 (II) pag. 491 (1879) — Goldschmiedt und Jahsda (Chem. Centralbl. 1892 Bd. I pag. 777) — Cobenzl (Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 82 (II) pag. 506 (1880) — Goldschmiedt (Monatsh. f. Chemie 1905 pag. 1139).

die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen von G Zölffel[1]), der Dividivi von Günther[2]) und Löwe[3]), die Eichenrinden-[4]) und die Eichenholzgerbsäure[5]), das Katechin, der kristallisierbare Hauptbestandteil des „Acacia-Katechu", aus dem Kernholz von Acacia Catechu, sowie das Gambir von Ourouparia Gambir[6]), die Kinogerbsäure[7]), die Chebulinsäure[8]) aus den Myrobalanen und andere.

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, dass die sogenannten Gerbstoffe meist hochmolekulare Verbindungen darstellen, welche zu Phenolen und Phenolkarbonsäuren in Beziehung stehen. Eine Anzahl Gerbstoffe ist glykosidischer Natur. Viele besitzen die Eigenschaft, tierische Haut in Leder umzuwandeln, sie „gerben" die Haut. Viele haben zusammenziehenden Geschmack, äussern eine adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, geben mit

1) Arch. Pharm, Bd. 229 pag. 123 (1891).

2) Inaugural.-Dissert. Dorpat 1871.

3) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 14 pag. 35 (1875).

4) S. u. a. die Arbeiten von Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 81 (II) pag. 495 (1880), Monatsh. f. Chemie Bd. I pag. 262 (1881), Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 17, 1820 (1884), Monatsh. f. Chemie Bd. X pag. 647 (1889); von Böttinger, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 14, 1598 (1881), Bd. 16, 2710 (1883); von Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 20 pag. 208 (1881).

5) Böttinger, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 20, 761 (1887); Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 98 (IIb) pag. 636 (1890).

6) Runge, Schweiggers Journ. Bd. 61, 378 (1831); Svanberg, Pogg. Ann. Bd. 39, 161, (1861); Wackenroder, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XXXVII pag. 306 (1841); Zwenger, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XXXVII pag. 320 (1841); Delffs, Berzelius' Jahresber. Bd. 27, 284 (1848); Neubauer, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XCVI pag. 337 (1855); Gautier, Compt. rend. Tome 85, 342 (1877), Tome 86, 668 (1878); Kostanecki und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1867 — 35, 2410 (1902); Karnowski und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2408 (1902); Clauser, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 101 (1903); Perkin und Joshitake, Proceed. chem. soc. Vol. 18, 309; Journ. chem. soc. Vol. 81, 1160 (1902); Perkin, Proceed. chem. soc. Vol. XX p. 171 (1904); Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 84 (II) pag. 553 (1881), Dieterich, Ber. d. d. pharm. Ges. Bd. VII pag. 153 (1897).

7) Bergholz, Inaug. Dissert. Dorpat. 1884; White, Chem. Centralbl. 1903 Bd. I pag. 1413. — 1904 Bd. I. pag. 33; Etti, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1879 (1878); Smith und Maiden, Chem. Centralbl. 1897 Bd. I pag. 170. 611.

8) Fridolin, Inaug. Dissert. Dorpat. 1884; Sitzungsber. d. Dorpater Naturforsch.-Ges. 1884 pag. 131; Chem. Centralbl. 1885 pag. 62: Adolphi, Chem. Centralbl. 1893 Bd. I pag. 34.

Eisensalzen blauschwarze oder grüne Färbungen und werden durch Eiweiss, Leim, Alkaloide, Kaliumdichromat, Bleiessig usw. gefällt. Die Oxydationsprodukte sind meist rot und braun gefärbt.

Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften der „Gerbstoffe" und ihres Verhaltens sind für sie die folgenden Definitionen in die Lehrbücher übergegangen:

Nach Husemann-Hilger[1]) führt den Namen Gerbsäuren (Gerbstoffe) eine Reihe im Pflanzenreich weitverbreiteter Stoffe, kohlenstoff- und sauerstoffreicher als die Kohlenhydrate. „Sie sind ausgezeichnet durch einen charakteristischen, zusammenziehenden Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Fähigkeit, mit Eisensalzen entweder grüne oder schwarze Färbungen zu geben, überhaupt mit den schweren Metallen unlösliche Verbindungen einzugeben, endlich auch mit den Proteinstoffen der tierischen Haut sich zu einer (der Fäulnis widerstehenden) Substanz zu vereinigen (Leder). Die Gerbsäuren haben schwach sauren Charakter und sind wohl ihrer Konstitution nach meistens als ätherartige Verbindungen der Gallussäure mit Zucker oder Phloroglucin zu betrachten."

E. Schmidt[2]) sagt: „Unter Gerbstoffen, Gerbsäuren oder Tannoiden versteht man eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich, vielleicht als Nebenprodukte des Stoffwechsels: als „Schutzstoffe" der Pflanze, sehr verbreitet vorkommender, meist amorpher Körper, welche sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringierenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der tierischen Haut unlösliche, der Fäulnis widerstehende Verbindungen ein — Leder".

Heumann charakterisirt in dem Ladenburgschen Handwörterbuch der Chemie[3]) Gerbsäuren oder Gerbstoffe als „eigentümlich zusammenziehend schmeckende Substanzen, welche in vielen Pflanzen vorkommen und sich durch die Eigenschaft, Leimlösung

1) Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht von Husemann und Hilger. Verlag von Julius Springer in Berlin 1882. II. Auflage 1. Band S. 16.

2) Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. IV. Auflage 1901. II. Band S.1305.

3) Handwörterbuch der Chemie, herausgegeben von Prof. Dr. Ladenburg. Verlag von E. Trewendt in Breslau 1887. IV. Band pag. 343.

zu fällen und tierische Haut zu gerben, d. h. in Leder zu verwandeln, auszeichnen".

Diese Definitionen, welche sich in ähnlicher Form auch in anderen Lehrbüchern finden, sind nicht für alle „Gerbstoffe", wenn wir einmal an dieser Bezeichnung noch festhalten wollen, zutreffend. So hat schon Reinitzer[1]) im Jahre 1889 darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der Gerbstoffe, bedingt durch ihre verschiedene chemische Konstitution, ausserordentlich voneinander abweichen. Reinitzer führt wörtlich aus:

„Der Kern sowohl wie die Seitenketten im Gerbstoffmolekül können die mannigfaltigsten Verschiedenheiten zeigen, ja man könnte die nächsten Verwandten dieser Körper mit ihnen gar nicht vereinigen, denn die Eisenchloridreaktion verschwindet sofort, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkohol- oder Säureradikal ersetzt wird und so Ester dieser Körper entstehen. Es hat also die Gruppe der Gerbstoffe nur dann einen Sinn und eine Berechtigung, wenn sie rein praktisch aufgefasst wird, und es ist ungemein wahrscheinlich, dass, sobald die Konstitution der Gerbstoffe einmal genau erforscht sein wird, sie an den verschiedensten Stellen des Systems der organischen Chemie werden eingereiht werden müssen."

Dass insbesondere der Eisenchloridreaktion kein entscheidender Wert beizumessen ist, ob es sich um einen „Gerbstoff" handelt oder nicht, ist durch die interessanten Arbeiten C. Hartwichs und M. Winckels[2]) neuerdings festgestellt worden. Genannte Autoren haben eigenartige Zellen im Kalmusrhizom aufgefunden, von welchen nachgewiesen werden konnte, dass sie einen gerbstoffartigen Inhalt besitzen, welcher in der frischen Pflanze zwar auf Vanillin-Salzsäure reagierte, nicht aber auf Eisenchlorid. Eine Dunkelfärbung mit Eisenchlorid tritt erst bei längerem Liegen der Droge an der Luft oder beim Trocknen ein. Nur im Herbst reagiert die frische Pflanze auf Eisenchlorid.

Und ähnliche Beobachtungen konnte neuerdings Winckel[3]) gelegentlich seiner Untersuchung des Gerbstoffes im Fruchtfleisch des Obstes machen. Während Querschnitte von Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen usw. mit Eisenchlorid zunächst nicht dunkler gefärbt werden, tritt eine Dunkelfärbung bei längerem Liegen an der Luft oder beim Erwärmen ein.

1) Ber. d. d. Botan. Ges. Bd. 7 pag. 187 (1889).

2) Max Winckels Inaugural-Dissertation „Über das angeblich Vorkommen freien Phloroglucins in den Pflanzen". Bern 1904.

3) Vortrag gelegentlich der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran vom 24. bis 29. September 1905. 13. Abteilung Pharmazie und Pharmakognosie. Pharm. Ztg. 1905 S. 827.

Winckel fand, dass hingegen mit Vanillin-Salzsäure die Querschnitte der genannten Obstsorten sich sofort leuchtend rot färbten. Er hat aus Stachelbeeren den Gerbstoff dargestellt und ihn als einen eigenartigen erkannt, der sich in chemischer Hinsicht ganz anders verhält als die Pflanzenstoffe, die man bis jetzt als „Gerbstoffe“ zusammenzufassen pflegt.

Winckel[1]) legt in einer früheren Arbeit besonders der Vanillin-Salzsäurereaktion Bedeutung bei für die Charakterisierung eines Gerbstoffes aus der Klasse der Phloroglykotannoide nach Kunz-Krause. Das Ausbleiben der Vanillin-Salzsäure-Reaktion in gewissen tannoidhaltigen Pflanzen zeige, dass die Reaktion nicht als ein allgemeines Gerbstoffreagens zu betrachten sei. Während käufliches Tannin die Reaktion gebe, bleibe sie bei der synthetisch dargestellten Digallussäure aus.

Auch andere Eigenschaften der wirklichen Gerbstoffe, wie die des Gerbens der Haut, treffen für viele Körper der Gerbstoffklasse nicht zu.

Mit Recht weist Winckel[2]) auch darauf hin, dass man Alkaloide als Reagens auf Gerbstoff nur mit grosser Vorsicht benutzen darf, da viele derselben in Wasser lösliche Tannate geben. Das gelte freilich nicht für das Galläpfeltannoid, wohl aber in manchen Fällen für die in den Pflanzen selbst enthaltenen Tannoidsalze. So führt Winckel als Beispiel an, dass ein wässeriger Auszug aus Cocablättern sowohl auf Gerbstoff wie auf Alkaloide reagiere — ein Beweis, dass er ein in Wasser lösliches Alkaloidtannat enthalte.

Aus den angeführten Beispielen und Hinweisen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die bisherigen Definitionen für den Ausdruck „Gerbstoffe“ nicht völlig befriedigen können, ja dass diese Bezeichnung für eine Körperklasse in ihrem Verhalten so verschiedenartiger Verbindungen in der Literatur keine Berechtigung mehr besitzen sollte.

Und in gleicher Weise, wie hinsichtlich des Begriffes ‚Gerbstoff‘ noch grosse Unklarheit herrscht, so auch ist man durchaus noch im unklaren darüber, welche physiologische Bedeutung den sogenannten Gerbstoffen im Pflanzenreich zukommt. Es mag nicht überflüssig erscheinen, auch dieses Gebiet an dieser Stelle zu berühren[3]).

---

1) „Über das angebliche Vorkommen des Phloroglucins in den Pflanzen. Von M. Winckel. Inaugural-Dissertation der Universität Bern 1904.

2) Pharm. Ztg. 1905. S. 828 Fussnote.

3) Ich folge hier im wesentlichen den Ausführungen Czapeks in dessen „Biochemie der Pflanzen“. II. Bd. pag. 587. Verlag von G. Fischer in Jena 1905.

Schleiden hielt die Gerbstoffbildung für einen „eigentümlichen Verwesungsprozess des Zellstoffes". Die Entdeckung Streckers, dass aus manchen Gerbstoffen Zucker abspaltbar ist, veranlasste Hartig, von dem „Gerbmehl als organisiertem Reservestoff" zu sprechen. Wigand[1]) bezeichnete die Gerbstoffe „als ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate", und Rochleder dachte an einen Zusammenhang mit fetten Säuren.

Julius Sachs beobachtete, dass Gerbstoffe auch in anfänglich ganz gerbstofffreien Samen bei der Keimung auftreten, sich vermehren und liegen bleiben. Für diese Fälle sprach Sachs die Gerbstoffe als „Nebenprodukte des Stoffwechsels" an, während Gardiner sie für die „Endprodukte des Stoffwechels" hält. Kraus und Westermaier haben 1884 behauptet, dass eine gesteigerte Beleuchtung der Blätter eine Vermehrung deren „Gerbstoffreichtums" bewirke. Panachierte oder etiolierte Blätter enthalten weniger Gerbstoffe als grüne Blätter. Nach Westermaier stehen die Gerbstoffe auch in Beziehung zur Eiweissbildung in den Blättern; sie sind nach ihm nicht als Exkrete aufzufassen, sondern beteiligen sich aktiv am Stoffwechsel. An geringelten Zweigen fand Westermaier die Blätter Ende September gerbstoffreicher als die Blätter normaler Zweige. Möller nimmt Beziehungen zwischen Vorkommen von Gerbstoffen und Gehalt an Kohlenhydraten an; die Gerbstoffe seien für die Wanderung der Kohlenhydrate von besonderer Bedeutung, indem letztere als Gerbstoffglykoside wandern.

G. Kraus hat festgestellt, dass auch isolierte Blätter im Lichte ihren Gerbstoffgehalt vermehren, was bei verdunkelten Blättern nicht der Fall ist; bei Unterbrechung der Kohlensäureassimilation erleidet auch die Gerbstoffproduktion Einbusse. Hieraus folgert Kraus, dass die Bildung von Zucker und Gerbstoffen in der Pflanze irgendwie zusammenhängt. Auch Büsgen fand, dass Sonnenblätter drei- bis viermal soviel Gerbstoff enthalten wie Schattenblätter; in abgetrennten verdunkelten Laubblättern kann man durch Zuckerzufuhr die Bildung von Gerbstoffen steigern.

Czapek warnt — und wohl mit Recht — davor, dass man „gleichzeitig zu beobachtende anderweitige stoffliche Veränderungen in kausalen Zusammenhang mit einer Umwandlung der „Gerbstoffe" bringe. In dieser Beziehung sei das Verschwinden der Gerbstoffe beim Reifen mancher Früchte z. B. der Weinbeeren lehrreich. Für Diospyros Kaki, wo nach Gerber[2]) der Gerbstoff während der Fruchtreife völlig verschwindet, die Zuckermenge aber

1) Bot. Ztg. 1862 pag. 122.

2) Compt. rend. Tome CXXIV pag. 1106 (1897).

keine Vermehrung erfährt, ist es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Gerbstoffe durch vollkommene Oxydation verschwinden und nicht in Zucker übergehen.

Zurückkommend auf die Einteilung der Gerbstoffe unter Berücksichtigung ihrer physiologischen Eigenschaften ist Czapek der Ansicht, dass die Versuche, chemische und physiologische Einteilungen der Gerbstoffe zu schaffen, bisher als nicht geglückt anzusehen seien. Dies gelte sowohl von Nickels Vorschlag,[1]) den Gerbstoffbegriff durch den Begriff „oxyaromatische Verbindungen" zu ersetzen und „Gerbstoffe symmetrischer Herkunft" (= Phloroglucinderivate) und „nicht symmetrischer Herkunft" zu unterscheiden, als auch von der Unterscheidung „physiologischer" und „pathologischer" Gerbstoffe nach Wagner,[2]) welche der nötigen tatsächlichen Grundlage entbehren.

Auch der Einteilung Hansens, welcher „plastische, aplastische und pathologische" Gerbstoffe unterschied, sowie der Einteilung Kraus' in „ruhende" und „Wandergerbstoffe" vermag Czapek eine Berechtigung nicht zuzuerkennen. Er ist vielmehr der Ansicht, dass man zurzeit nur vermuten könne, manche „Gerbstoffe" entstehen in den Laubblättern und werden an die Achsenteile in irgend einer Form abgegeben, während andere Gerbstoffe weniger mobil sind; dass ferner unter den Gerbstoffen aromatische Verbindungen subsumiert werden, welche unter Umständen oder regelmässig weiter oxydiert werden unter Spaltung des Benzolringes, andere aber im Gegensatz hierzu chemische Veränderungen, Oxydationen nur in untergeordnetem Masse erleiden.

Sehr beachtenswerte Vorschläge zur Einteilung der Gerbstoffe hat vor einigen Jahren H. Kunz-Krause[3]) gemacht, welcher die bisher als „Gerbstoffe" bzw. „Gerbsäuren" unterschiedenen Pflanzenstoffe unter dem zuerst von Ad. Chatin gebrauchten und später auch von Brämer übernommenen Gesamtnamen der „Tannoide" zusammenfasst, den Namen „Gerbsäure" hingegen lediglich für das Tannin der Galläpfel gebraucht sehen will. Den Namen „Gerbstoffe" solle man dem Vorschlage von Reinitzer entsprechend — in Anlehnung an die von den Farbchemikern schon seit langem beobachtete Unterscheidung zwischen „gefärbten Verbindungen" und

1) Botan. Centralbl. Bd. XLV pag. 394 (1891).

2) Journ. prakt. Chem. Bd. XCIX pag. 294 (1866).

3) Pharm. Centralhalle XXXIX 1898 pag. 53, 401, 421, 441. Siehe auch Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie. II. Auflage. Herausgegeben von Moeller und Thoms, Wien 1905, Verlag von Urban & Schwarzenberg; Wien. Bd. V. pag. 602 u. folgende.

„Farbstoffen" — auf die technisch verwendeten Tannoide beschränken. Ich kann mich diesem Vorschlage Kunz-Krauses nur anschliessen und habe dem auch Rechnung getragen in dem von mir redigierten chemischen Teil der gemeinsam mit Prof. Moeller in Graz herausgegebenen II. Auflage der Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie.[1]) Herr Medizinalrat Prof. Kunz-Krause hat in diesem Werke die Bearbeitung der Tannoide übernommen.

Die von Hlasiwetz[2]) aufgestellte Einteilung der Glykoside und der Klassifikation der sogenanten Gerbstoffe nach L. Brämer[3]) berücksichtigend ist Kunz-Krause zur Aufstellung eines neuen Einteilungsprinzipes gelangt, nach welchem die Tannoide unterschieden werden in:

I. Protokatechutannoide (Derivate der Protokatechusäure) und

II. Gallotannoide (Derivate der Gallussäure).

Jede dieser Gruppen zerfällt weiterhin in die Untergruppen

A. Nichtglykosidische Tannoide,

B. Glykosidische Tannoide.

Die Ausgangsverbindungen der Gruppe A (Protokatechusäure, Gallussäure, Dioxyzimtsäure) nennt Kunz-Krause Tannogene. Zu den nicht glykosidischen wirklichen Tannoiden rechnet er Galloanhydridtannoide (Digallussäure und Trigallussäure) Galloketontannoide (Eichentannoid) und Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe (Ellagsäure und Ellagengerbsäure).

Die Gruppe B (Glykosidische Tannoide) werden unterschieden in Glykotannoide (im Molekül den Atomkomplex einer Pentose oder Hexose enthaltend) und in Phloroglykotannoide (welche an Stelle eines Zuckers Phloroglucin im Molekül enthalten).

Meiner Ansicht nach könnte Kunz-Krause den Begriff Tannoide vielleicht noch weiter fassen und auch die synthetisch dargestellten und darstellbaren Anhydride anderer Phenolkarbonsäuren, nicht bloss die der Protokatechu- und Gallussäure) darunter einordnen. Auch scheint es mir keineswegs ausgeschlossen, dass Kunz-Krause die Unterabteilung B (Glykosidische Tannoide) wird erweitern müssen, da vermutlich noch andere Atomkomplexe und

---

1) Verlag von Urban & Schwarzenberg in Wien-Berlin 1903, 1904, 1905.

2) Liebigs Ann. Chem. Pharm. CXLIII pag. 293 (1867).

3) Les Tannoides, Introduction critique à l'histoire physiologique des Tannins. Toulouse 1890.

noch andere Zuckerarten als Pentosen und Glukose die Verkettung von Phenolkarbonsäuren zu Tannoiden besorgen.

Ebenso schwierig, wie sich eine alle „gerbstoffartigen Körper" berücksichtigende Klassifikation der Gerbstoffe erweist, ebensowenig sind auch die für deren quantitative Bestimmung empfohlenen Methoden als wissenschaftlich exakt zu bezeichnen. Sehr lehrreich ist, was in dieser Beziehung C. Councler-Münden[1]) in dem vor wenigen Wochen erschienenen dritten Bande der Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in dem Kapitel „Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe" ausführt:

> „Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend bekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisierter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des „Gerbstoffs" bedarf, so sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff" definiert als das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren".

Aber nicht nur die Gerbtechnik hat Interesse an der Ausbildung bzw. Schaffung von Methoden für die Bestimmung sogenannter Gerbstoffe, sondern auch die Pharmazie und die Medizin.

Gelegentlich des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie im Jahre 1903 habe ich in der Sektion VIII in gemeinsamem Vortrage mit Herrn Geheimrat Professor O. Liebreich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Bestimmung sogenannter indifferenter, d. h. therapeutisch für indifferent gehaltener Stoffe galenischer Präparate, besonders in den narkotischen Extrakten und Tinkturen, gelenkt. Ich regte an, vor allem Prüfungs- und Wertbestimmungsmethoden für die Gerbstoffe auszuarbeiten. Bei einem narkotischen Extrakt, dem Extractum Belladonnae, habe ich gezeigt, dass aus diesem durch Ammoniumsulfat Gerbstoff ausgesalzen wird. Dieser lässt sich aus der Fällung mit Alkohol extrahieren. Ich schlug vor, den nach Verdampfen des Alkohols hinterbleibenden Rückstand in Wasser zu lösen und diese Lösung auf ihre Reduzierbarkeit gegenüber Kaliumpermanganat zu prüfen. Vergleichende Unter-

---

1) G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. III. Band 5. Auflage. S. 698. Verlag von Julius Springer, Berlin 1905.

suchungen bewiesen, dass diese Reduzierbarkeit des Permanganats bei verschiedenen Handelspräparaten von Extractum Belladonnae eine verschiedene ist. Ich sage wörtlich:[1])

„Zu dem vorstehend vorgeschlagenen Verfahren ist folgendes zu bemerken:

„Da die Natur des Gerbstoffes des Belladonnaextraktes bisher nicht bekannt ist und auch eine völlige Abtrennung der Extraktivstoffe von dem Gerbstoff auf einfache Weise sich nicht ermöglichen lässt, so kann die vorgeschlagene Methode der Prüfung einer Gerbstofflösung hinsichtlich ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber Permanganat selbstverständlich nur den Wert einer Orientierung besitzen."

„Dass diese aber dazu dienen kann, über den Wert eines Belladonnaextraktes ein Urteil zu konstruieren, werde ich später bei Erläuterung der Tabelle zeigen. Je reicher ein Extrakt an Gerbstoff ist, eine um so grössere Reduktionsfähigkeit wird die nach vorstehend beschriebener Methode gewonnene Gerbstofflösung gegenüber Permanganat haben müssen. Man wird hier zu Permanganatzahlen gelangen, deren Feststellung von Wichtigkeit werden dürfte."

„Ich schlage vor, unter Permanganatzahl diejenige Zahl zu verstehen, welche angibt, wieviel Milligramm Kaliumpermanganat erforderlich sind, um den aus 1 *g* Extrakt durch Ausfällen mit Ammoniumsulfat und Extraktion der Fällung mit 90 prozentigem Alkohol erhaltenen Gerbstoff zu oxydieren."

Wenn man diese Sätze im Zusammenhange liest, wird man nicht im Zweifel darüber sein können, dass ich hier nur von der Prüfung des Extractum Belladonnae gesprochen und den für die Bestimmung des Gerbstoffes desselben zur Nachprüfung empfohlenen Vorschlag nur auf das genannte Extrakt bezogen sehen wollte. Wenn noch irgend ein Zweifel hierüber bestehen konnte, so musste er durch die auf S. 249 der betreffenden Abhandlung befindliche Ausführung völlig beseitigt werden. Ich sage hier wörtlich:

„Vielleicht unterstützen mich die Herren Fachgenossen dadurch dass sie die vorgeschlagene Methode bei der Untersuchung von Belladonnaextrakt in Anwendung bringen. Durch Veröffentlichung der so gewonnenen Werte und der hierbei erzielten Erfahrungen liesse sich vielleicht der Methode eine Form geben, deren Anwendbarkeit für den praktischen Apotheker keine Schwierigkeiten böte und diesen in die Lage setzte, den therapeutischen Wert eines Belladonnaextraktes nicht allein nach

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 13. Jahrg., S. 243. (1903) u. Ber. über den V. Internationalen Kongress für angew. Chemie. Berlin, 2.—8. Juni 1903, Band IV, S. 60.

seinem Alkaloidgehalt, sondern auch nach der Menge des darin vorkommenden Gerbstoffes zu beurteilen.“

Wenn gegenüber diesen klaren und unzweideutigen Worten ein österreichischer Pharmazeut, Herr Glücksmann, die Behauptung verbreitet, ich habe die Ammoniumsulfataussalzmethode für eine spezifische Gerbstoffreaktion ausgegeben, so weise ich diese Behauptung als eine Entstellung des wahren Sachverhalts hiermit zurück.

Die von Herrn Glücksmann[1]) verbreiteten Behauptungen:

1. „Tannin ist durch Ammonsulfat überhaupt nicht aussalzbar.“
2. „Andere gerbstofffreie Stoffe, wie z. B. Opium, enthalten dagegen durch Ammonsulfat aussalzbare Anteile, die durch Permanganat oxydabel sind.“
3. „Alkaloide der narkotischen Extrakte werden unter Umständen ebenfalls ausgesalzen.“
4. „Die Ammonsulfataussalzmethode und darauf folgende Oxydation mit Permanganat nach Thoms ist daher keine spezifische Gerbstoffreaktion.“

stehen in gar keiner Beziehung zu meiner Arbeit. Ich hatte mich in dieser lediglich mit dem Extractum Belladonnae und seiner Gerbstoffbestimmung beschäftigt.

Dass aber beim Extractum Belladonnae durch Ammonsulfat Gerbstoff ausgesalzen wird, ist eine nicht fortzuleugnende Tatsache. Ich habe neuerdings wieder mich von der Richtigkeit meiner damaligen Angaben überzeugt.

Ich verfuhr mit einem von der Firma J. D. Riedel Aktiengesellschaft in Berlin bezogenen und als Extractum Belladonnae spirituos. Ph. G. IV bezeichneten Präparate, wie folgt:

30 *g* des Extraktes wurden in 120 *g* Wasser gelöst und der Lösung 90 *g* Ammoniumsulfat hinzugefügt. Der in reichlicher Menge sich ausscheidende flockige Körper wurde auf einem Filter gesammelt, das in Überschuss verwendete Ammoniumsulfat durch Hinzufügung von 25 *g* Wasser in Lösung gebracht und der Niederschlag abgesaugt. Da ein völliges Auswaschen der reichlichen Fällung mit Ammoniumsulfatlösung Schwierigkeiten bietet, wurde der Niederschlag mit 150 *g* Wasser wieder in Lösung gebracht und mit 75 *g* Ammoniumsulfat von neuem gefällt. Der Niederschlag wurde abermals in 150 *g* Wasser gelöst und die Lösung mit 75 *g* Ammoniumsulfat versetzt. Dieses wiederholte Lösen des Niederschlages und seine erneute Fällung hatten den Zweck, den Einwand

1) Pharm. Praxis 1905, S. 300.

zu beseitigen, als könnte dem Niederschlag Gerbstoff nur adhärieren und dieser selbst würde durch Ammoniumsulfat nicht gefällt.

Die letzte Fällung wurde mit absolutem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet.

Beim Wiederaufnehmen des Abdampfrückstandes mit Wasser verbleibt ein kleiner Rückstand, wohl die Folge einer Zersetzung des gerbstoffartigen Körpers.

Die wässerige Lösung zeigt nun folgende Reaktionen:

1. Sie gibt mit Ferrichloridlösung Grünfärbung bzw. Fällung.
2. Sie wird durch Bleiacetatlösung und durch Bleiessig reichlich gefällt.
3. Sie wirkt reduzierend auf Kaliumpermanganatlösung ein.
4. Sie fällt eine neutrale Chininhydrochloridlösung.

(Redner demonstriert die Reaktionen 1, 2, 4 vor der Versammlung.)

Um dem Einwande zu begegnen, dass die Lösung vielleicht alkalisch reagiere, wodurch ein Ausfällen des Chinins sich ergeben würde, kann festgestellt werden, dass die Lösung schwach saure Reaktion besitzt. Auch könnte vielleicht angenommen werden, dass in der Lösung noch Ammoniumsulfat vorhanden wäre, welches sich mit dem Chininhydrochlorid zu schwer löslichem und daher sich ausscheidendem Chininsulfat umsetzen würde. Es konnte aber festgestellt werden, dass die Lösung mit Bariumchlorid nicht reagierte, also Ammoniumsulfat vollständig abwesend war.

Die durch die Chininhydrochloridlösung bewirkte Fällung des Belladonnagerbstoffes wird durch eine kleine Menge Weinsäurelösung wieder gelöst.

(Redner demonstriert diese Reaktion.)

Durch dieses Verhalten der Löslichkeit der Gerbstoffalkaloidfällung in organischer Säure wird es auch erklärlich, dass eine wässerige Lösung von Extractum Belladonnae sich herstellen lässt, in welcher Alkaloid neben Gerbstoff sich befindet. Die freie organische Säure des Extraktes verhindert die Ausfällung der Alkaloidgerbstoffverbindung.

Wird die Bleiacetatfällung (s. vorstehend No. 2) nach gutem Auswaschen in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so resultiert ein Filtrat, welches nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Hilfe eines Wasserstoffstroms durch Ammoniumsulfat abermals ausfällbar ist und mit Ferrichlorid unter Grünfärbung reagiert.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass Ammoniumsulfat aus einer Lösung von Belladonnaextrakt Gerbstoff fällt. Dass

dieser nicht in reiner Form sich abscheidet, ist bereits in meiner ersten Publikation ausdrücklich erwähnt worden. Da aber aus meiner Untersuchung hervorging, dass die Belladonnaextrakte des Handels hinsichtlich der Menge des durch Ammoniumsulfat Aussalzbaren Verschiedenheiten zeigten, so kann eine Feststellung dieser Verschiedenheiten für die Beurteilung eines Belladonnaextraktes nicht ohne Bedeutung sein. Ob der mit Hilfe von Ammoniumsulfat aus Belladonnaextrakt fällbare Gerbstoff in Verbindung mit Extraktivstoffen sich abscheidet, ob durch Ammoniumsulfat die Gesamtmenge des Belladonnagerbstoffes sich fällen lässt, bzw. ob das Belladonnaextrakt Gerbstoffe verschiedener Zusammensetzung enthält, das sind lauter offene Fragen, die ihrer Lösung noch harren.

Es ist und war mir nicht unbekannt, dass sich die Gerbstoffe hinsichtlich ihrer Aussalzbarkeit durch Ammoniumsulfat verschieden verhalten, ebenso wie sie Verschiedenheiten gegenüber den üblichen Gerbstoffreagentien aufweisen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist es auch wenig wahrscheinlich, dass sich ein für alle Gerbstoffe brauchbares und gültiges Reagens, ein sogenanntes Gruppenreagens, wie es Glücksmann wünscht, finden lassen wird.

Ammoniumsulfat ist ein solches Reagens jedenfalls nicht. Während z. B. Tannin durch Ammoniumsulfat nicht niedergeschlagen wird, kann die nach Schiff entweder mit Hilfe von Arsensäure oder von Phosphoroxychlorid dargestellte Digallussäure, die man früher mit dem Tannin identifizierte und an deren Gerbstoffcharakter man nicht zweifeln wird, durch Ammoniumsulfat gefällt werden.

Die Fällbarkeit der Digallussäure erleidet auch durch die Gegenwart grosser Mengen Tannin keine Einbusse. Fügt man zu einer fünfprozentigen Lösung von Tannin, welches mit 10 pCt. Digallussäure vermischt ist, Ammoniumsulfat, so scheidet sich auch aus diesem Gemisch die Digallussäure ab.

(Redner demonstriert dieses verschiedene Verhalten von Tannin und Digallussäure gegenüber Ammoniumsulfat.)

Diese Reaktion kann zugleich als bündiger Beweis dafür angesehen werden, dass das Tannin weder Digallussäure ist, noch solche enthält, wenigstens keine nach dem Schiffschen Verfahren darstellbare Digallussäure.

Eine Bestimmung des Gerbstoffes in Extractum Belladonnae derart auszuführen, dass der mit Ammoniumsulfat niedergeschlagene und auf geeignete Weise weiter vorbereitete Gerbstoff auf seine Oxydierbarkeit durch Permanganat geprüft wird, war ein erster Versuch. Er hat das geleistet, was er leisten sollte. Eine exakte Bestimmung des Belladonnagerbstoffes und anderer Gerbstoffe wird man erst dann ausführen können, wenn man diese in chemischer

Hinsicht gründlich kennt. Wie schwierig und langwierig diese Arbeiten sind, mag ein Hinweis auf die folgenden Untersuchungen dartun, die ich mit dem Tannin begonnen habe.

Zwar wird man auf rein empirischem Wege Methoden zur Gerbstoffbestimmung für Extrakte und Tinkturen auffinden können, wie man für die Gerbstoffe der Technik Methoden sich zurechtgelegt hat, selbst bevor die Frage nach der Zusammensetzung und dem Verhalten der verschiedenen Gerbstoffe wissenschaftlich gelöst ist. Eine solche Untersuchung kann vorgenommen werden, indem man die bisher bekannten und gebräuchlichen Methoden der Gerbstoffbestimmung auf ihre Anwendbarkeit für die Extrakte und Tinkturen vergleichend prüft. Die für das Jahr 1904 ausgeschriebene Preisaufgabe der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft hatte diese Ziele im Auge. Leider sind die Ergebnisse der Preisaufgabe nicht befriedigend ausgefallen, wie aus dem Berichte[1]) darüber gelegentlich der letztjährigen Hauptversammlung unserer Gesellschaft hervorgeht. Herr Glücksmann hat mir als Berichterstatter über die Preisaufgabe indes Motive untergelegt, die mir völlig fremd sind. Massgebend sind und bleiben die in dem Berichte (S. 450) enthaltenen Ausführungen. Es wurde darin ausdrücklich hervorgehoben, dass über die Auffassung der Preisaufgabe unter den Preisrichtern Einstimmigkeit geherrscht hat. Die Formulierung dieser Auffassung, welche sich in unseren Berichten (loc. cit.) abgedruckt befindet und sich über Zweck, Bedeutung und Umfang der gestellten Preisaufgabe klar ausspricht, rührt übrigens gar nicht von mir als Berichterstatter her, sondern gibt im wesentlichen die Worte eines meiner Herren Fachkollegen wieder, welcher der Kommission zur Prüfung der Preisaufgabe angehörte. Indem ich auf diesen aktenmässig erhärtbaren Tatbestand hinweise, kann ich darauf verzichten, die seltsame Deutung, welche Herr Glücksmann der betreffenden Preisaufgabe beizulegen für gut befindet, noch besonders zu widerlegen. —

Lassen Sie mich nun über meine bisherigen Untersuchungsergebnisse betreffend Tannin berichten.

## Galläpfelgerbsäure oder Tannin.

Die Galläpfelgerbsäure oder das Tannin ist zuerst im Jahre 1793 von Deyeux und unabhängig von diesem im Jahre 1795 von Seguin aus den Galläpfeln isoliert worden.

---

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 14. Jahrg. S. 448 (1904).

Die ersten Analysen des Tannins führte Berzelius[1]) aus. Er fand

für C = 52,52 52,49 pCt.
H = 3,57 3,79 pCt.

Pelouze[2]) hat dann im Jahre 1833 und 1834 sich über Darstellung und Eigenschaften des „Gerbstoffes" sehr eingehend ausgesprochen. Pelouze berichtet auch darüber, dass es ihm nicht gelungen sei, den „Gerbstoff" kristallisiert zu erhalten, und gibt ein Verfahren an, wie man ihn von der Gallussäure trennen könne (durch ein Stückchen Haut, welche den Gerbstoff bindet, nicht aber die Gallussäure). Bei der Analyse des „Gerbstoffes" fand Pelouze

für C = 51,77 51,56 51,20 51,70 %
H = 3,98 4,37 4,29 4,17 %

Aus der Analyse des Bleisalzes berechnet Pelouze für den Gerbstoff das Molekulargewicht 2672—2732.

Im Jahre 1834 hat J. Liebig[3]) sich mit der Gerbsäure zu beschäftigen begonnen und diese Arbeiten auch in späteren Jahren fortgesetzt. Bei dieser Gelegenheit stellte er die richtige Formel für die Gallussäure $C_7H_6O_5$ fest. Der Gerbsäure gibt Liebig die Formel $C_{18}H_{16}O_{12}$ und spricht die Ansicht aus, dass die Säure die Elemente von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Essigsäure enthalte. Er will es aber unentschieden lassen, ob die Essigsäure fertig gebildet in der Gerbsäure vorhanden sei, wohl aber führt er den Beweis, dass die Gerbsäure Gallussäure enthalte.

Später wurden die Gerbsäure und Gallussäure studiert von Leconnet[4]), Büchner[5]), Laroque[6]), Mulder[7]), Strecker[8]), Knop[9]), Rochleder und Kawalier[10]), Hlasiwetz[11]) und in der neueren Zeit besonders von Schiff[12]).

---

1) Poggendorfs Annal. 10 (1827).

2) Ann. Chem. Pharm. VII S. 267 (1833) u. Ann. Chem. Pharm. X S. 145 (1834).

3) Ann. Chem. Pharm. X S. 172 (1834) u. XXVI. S. 113 (1838).

4) Ann. Chem. Pharm. XVIII S. 179 (1836).

5) Ann. Chem. Pharm. LIII S. 175 u. 349 (1845).

6) Ann. Chem. Pharm. XXXIX (1841).

7) Journ. f. prakt. Chem. 45 (1849).

8) Ann. Chem. Pharm. LXXXI (1852) u. XC (1854).

9) Chem. Centralbl. 1852, 1854, 1855, 1856, 1857, 1860.

10) Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858); 74 (1858).

11) Ann. Chem. Pharm. CXXXXIII (1867).

12) Ann. Chem. Pharm. CLXX S. 43 (1873), Ber. d. d. chem. Ges. 4 (1871), 5 (1872), 6 (1873), 12 (1879), 13 (1880), Chem. Ztg. 1895 S. 1680 1896 S. 865.

Laroque hatte bei der Spaltung des Tannins mit Hilfe von Enzymen Zucker erhalten, und Strecker sprach dann zuerst den Satz aus, dass die Gerbsäure „eine gepaarte Zuckerverbindung" sei, oder dass sie „überhaupt als näheren Bestandteil ein Kohlenhydrat enthalte, welches sich in Zucker überführen lässt". Die Analysen einer aus Äther mit Wasser abgeschiedenen reinen Gerbsäure geben nach Strecker:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| für C = | 52,5 | 52,2 | 52,2 | 52,2 | 52,2 | 52,3 | 52,1 | 52,2 | 52,3 | 52,3 pCt. |
| H = | 3,8 | 3,8 | 3,7 | 3,7 | 3,6 | 3,9 | 3,8 | 3,6 | 3,7 | 3,5 pCt. |

Hieraus leitet sich nach Strecker die Formel $C_{54}H_{44}O_{34}$ ab, und die Zersetzung in Gallussäure und Zucker erfolge im Sinne der Gleichung:

$$C_{52}H_{44}O_{34} + 8\,H_2O = 6\,C_7H_6O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Die bei der Spaltung der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Zuckerart stimme mit Glukose überein. Um den Einwand zu beseitigen, dass die Gerbsäure als solche schon Zucker enthalte, wurde sie mit Schwefelsäure niedergeschlagen und der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Rochleder hatte im Jahre 1858 durch fraktionierte Fällung einer Gerbsäurelösung mit Salzsäure und Bleiacetat ein Tannin dargestellt, welches bei der Spaltung nur 4 pCt. Zucker lieferte. Mulder änderte die Streckersche Glykosidformel in $C_{14}H_{10}O_9$, später in $C_{14}H_{12}O_9$ ab, und Hlasiwetz war es, der dann die Auffassung des Tannins als eines Glykosides beseitigte.

Hlasiwetz führte überzeugend aus, dass, da die Gerbsäuren nicht alle so schnell sich spalten lassen wie die echten Glykoside, sondern bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu gehört, „diese Behandlungsweise auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein könnte." Hlasiwetz fährt dann wörtlich fort:

> „Vielleicht lässt es sich in der Folge genauer beweisen, dass parallel den eigentlichen Glykosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen gibt, die von Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein, müssten aber bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermute, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind."

Und weiterhin gibt Hlasiwetz der bemerkenswerten Ansicht Ausdruck:

> „Ist das Tannin kein Glykosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure entspricht wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glykol."

Diesen Gedanken hat dann H. Schiff aufgenommen und weiter verfolgt. Im Jahre 1873 berichtete derselbe über ein aus Gallussäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid erhaltenes Kondensationsprodukt, über eine Digallussäure mit den Worten:

> „Die Substanz zeigt vollkommen das Verhalten der Gerbsäure. Die einzige Differenz, welche ich auffinden konnte, ist die, dass die aus Gallussäure erhaltene Substanz bei etwa 110—115° erweicht, während die natürliche (zuckerhaltige) Gerbsäure bei dieser Temperatur noch fest ist. Ich stehe nicht im geringsten an, die so erhaltene Substanz als mit Gerbsäure identisch anzusprechen und betrachte es als erwiesen, dass der Glykosegehalt für die der Gerbsäure gewöhnlich zugeschriebenen charakteristischen Reaktionen durchaus unwesentlich und also die vollkommen reine Gerbsäure kein Glykosid ist.“

Später hat Schiff auch mit Hilfe von Arsensäure Gallussäure in Digallussäure übergeführt. Die Ansicht Schiffs, dass das Tannin mit Digallussäure identisch sei, ist dann zwei Jahrzehnte hindurch wohl von den meisten Chemikern geteilt worden und in die um diese Zeit erschienenen chemischen Lehrbücher übergegangen.

Der Anstoss zu einer Revision der Schiffschen Auffassung und zu einer Aufgabe dieser ging von einer durch F. Günther[1]) verfassten und in den Berichten unserer Pharmazeutischen Gesellschaft im Jahre 1895 erschienenen Bücherbesprechung aus. In dieser hatte Günther ausgeführt, dass reinstes Tannin, dessen Reinheit durch quantitative Bestimmung mit Hautpulver nach modifizierter Löwenthalscher Methode ausser Frage gestellt war, bei der Polarisation in einprozentiger Lösung im 200 *mm* langen Rohre die Ebene des polarisierten Lichtes um 150° nach rechts ablenke. Aus dieser Beobachtung zog Günther den Schluss, dass, da das Tannin-Molekül mithin mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalten müsse, die von Schiff für das Tannin aufgestellte Strukturformel unrichtig sei. Diese Notiz war zur Kenntnis Schiffs[2]) gelangt, welcher die Angaben Günthers nachprüfte und bestätigt fand. Die Digallussäure Schiffs erwies sich, wie nicht anders zu erwarten war, als optisch inaktiv.

Später stellte sich heraus, dass Flawitzky[3]) bereits im Jahre 1890 in einer schwer zugänglichen russischen Zeitschrift auf die Rechtsdrehung des Tannins und auf den damit vorhandenen Unterschied desselben von den linksdrehenden Glykosiden aufmerksam gemacht hatte.

1) Ber. d. d. pharm. Ges. V S. 179 (1895).
2) Chem. Ztg. 1895 S. 1680 und 1896 S. 865.
3) Journal d. russ. physikal. chem. Ges. 22 (1890) und 30, 749 (1898).

Im Jahre 1898 hat dann Walden[1]) ebenfalls den Nachweis geführt, dass das Tannin rechtsdrehend sei, und zwar kommt nach ihm in dem Tannin je nach der Gewinnungsart ein in wechselnden Mengenverhältnissen auftretender Anteil mit der Drehung $[\alpha]_D = +75°$ vor. Auch Rosenheim und Schidrowitz[2]) konnten durch Fraktionierung eines Tannins mit Aceton, Äther und Wasser einen Anteil mit der Drehung $[\alpha]_D = +75°$ abscheiden.

Aus diesen Arbeiten lässt sich folgern, dass selbst die reinsten Sorten des käuflichen Tannins als ein Gemisch mehrerer Körper anzusehen sind. In Übereinstimmung hiermit konnte Kunz-Krause[3]) im Jahre 1898 beweisen, dass das käufliche Tannin bei der Kapillarolyse (Kapilleranalyse) seiner 5 proz. wässerigen Lösung mittels frei aufgehängter, 5 *mm* eintauchender Filtrierpapierstreifen bereits nach einer Stunde, und zwar konstant zwei scharf getrennte Zonen liefert. Hiernach muss das Tannin in der Hauptsache aus zwei ihrem Wesen nach verschiedenen Bestandteilen bestehen. Als den einen Bestandteil spricht Kunz-Krause Gallussäure an, das Tannin oder — wie er es nennt — das Galläpfeltannoid als Oktogallyltannoid, dessen Molekularformel nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dem Ausdruck $C_{54}H_{48}O_{33}$ entsprechen soll.[4])

Was die Entstehung des Gallyltannoids in den Galläpfeln angeht, so hält Kunz-Krause[5]) es für wahrscheinlich, dass daran die von ihm gemeinsam mit Schelle untersuchte Cyklogallipharsäure von der Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_8$ beteiligt ist.

Die Frage nach der Zusammensetzung und der Konstitution des Tannins ist also wieder akut geworden. Ich beabsichtige, mich an dem Versuch zur Lösung dieser Frage zu beteiligen. Zu dem Zwecke habe ich zunächst die Beantwortung einiger Vorfragen in Angriff genommen, worüber ich Ihnen heute einen Bericht erstatten möchte. Um ein geeignetes Handelstannin zur Weiterverarbeitung aufzufinden, habe ich eine grössere Anzahl Tanninsorten hinsichtlich ihres Wassergehaltes, ihres Aschengehaltes und ihrer Löslichkeit in Wasser und in Essigäther untersucht.[6]) Über das Ergebnis dieser Prüfung weist sich die Tabelle auf S. 322 und 323 aus.

Bei der Durchsicht der Tabelle werden Sie erkennen, dass von den untersuchten Tanninen kein einziges aschefrei ist. Es

1) Journ. of Chem. Soc. 73 S. 882 und S. 885 (1898).

2) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 3151—31, 3167.

3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 36 (1898); Chem. Centralblatt 69 (1898) II. Bd.; Pharm. Centralhalle 1898, S. 53, 401, 421, 441, 913, 936.

4) S. Realenzyklopädie d. ges. Pharmazie. Verlag von Urban & Schwarzenberg in Wien-Berlin. 1905. II. Aufl. Bd. V. S. 485.

5) Arch. Pharm. 242 (1904).

6) Mein Assistent Herr Dr. Göhl hat mir freundlichst dabei geholfen.

**Wasser- und Aschengehalt käuflicher Tannine und Verhalten dieser hinsichtlich ihrer Löslichkeit.**

| Nr. | Bezeichnung der Tanninsorte | Wasser-gehalt pCt. | Aschen-gehalt pCt. | Löslichkeit in Wasser 1 + 10 | Von Essigäther 1 + 10 bleiben ungelöst |
|---|---|---|---|---|---|
| I.* | Acid. tannic. leviss. Ph. G. IV. E. Sch. . . . . . | 8,81 | 0,1195 | klar löslich | fast klar löslich |
| II.* | Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. extrahell. E. Sch. . | 12,24 | 0,0805 | klar löslich | klar löslich |
| III.* | Acid. tannic. pur. pulv. Ph. G. IV. E. Sch. . . . | 12,14 | 0,1271 | klar löslich | fast klar löslich |
| IV. | Acid. tannic. techn. pulv. E. Sch. . . . . . . . . | 9,75 | 1,1661 | — | — |
| V. | Acid. tannic. techn. Nadeln A. E. Sch. . . . . . | 10,55 | 0,0501 | — | — |
| VI. | Acid. tannic. techn. Nadeln B. E. Sch. . . . . . | 7,52 | 2,6800 | — | — |
| VII.* | Tannin leviss. puriss. Ph. G. IV. V. u. F. . . . . | 12,91 | 0,1391 | fast klar löslich | 3,658 pCt. |
| VIII.* | Tannin chem. rein Ph. G. IV. pulv. V. u. F. . . . | 10,08 | 0,2510 | fast klar löslich | 10,57 pCt. |
| IX. | Tannin chem. rein A. pulv. V. u. F. . . . . . . . | 9,98 | 0,5123 | — | — |
| X. | Tannin gar. rein A. E. pulv. V. u. F. . . . . . . | 9,22 | 2,3200 | — | — |
| XI.* | Acid. tannic. puriss. leviss. Ph. G. d. H. . . . . . | 10,67 | 0,2400 | klar löslich | 7,898 pCt. |
| XII.* | Acid. tannic. pur. pulv. Ph. G. IV. d. H. . . . . . | 10,74 | 0,1000 | klar löslich | 1,509 pCt. |
| XIII. | Acid. tannic. Nadelform Nr. 1. d. H. . . . . . . . | 10,18 | 0,0985 | — | — |
| XIV. | Acid. tannic. techn. Ia pulv. vollk. klar lösl. d. H. | 4,81 | 2,5400 | — | — |
| XV.* | Acid. tannic. leviss. Ph. G. IV. H. B. . . . . . . | 9,37 | 0,1612 | klar löslich | 7,19 pCt. |
| XVI.* | Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. H. B. . . . . . . | 8,95 | 0,1292 | klar löslich | 3,996 pCt. |
| XVII. | Acid. tannic. pulv. Ia. H. B. . . . . . . . . . . | 4,38 | 2,7794 | — | — |
| XVIII. | Acid. tannic. pulv. A. H. B. . . . . . . . . . . | 5,39 | 0,3181 | — | — |
| XIX.* | Acid. tannic. leviss. puriss. M. . . . . . . . . . | 10,19 | 0,0799 | klar löslich | fast klar löslich |
| XX.* | Acid. tannic. puriss. pulv. extrahell. M. . . . . . | 9,82 | 0,3801 | fast klar löslich | 21,95 pCt. |

| Nr. | Bezeichnung der Tanninsorte | Wassergehalt pCt. | Aschengehalt pCt. | Löslichkeit in Wasser 1 + 10 | Von Essigäther 1 + 10 bleiben ungelöst |
|---|---|---|---|---|---|
| XXI. | Acid. tannic. geruchlos u. löslich pulv. M. | 7,75 | 0,3411 | klar | — |
| XXII. | Acid. tannic. leviss. pur. II. M. | 10,03 | 0,3192 | — | — |
| XXIII. | Acid. tannic. technic. O. pulv. M. | 6,39 | 0,8634 | — | — |
| XXIV. | Acid. tannic. technic. ALI pulv. M. | 9,05 | 1,9700 | — | — |
| XXV. | Acid. tannic. technic. I. pulv. M. | 8,40 | 0,3532 | — | — |
| XXVI. | Acid. tannic. technic. II. pulv. M. | 5,73 | 0,7515 | — | — |
| XXVII. | Acid. tannic. technic. III. pulv. M. | 7,57 | 1,7100 | — | — |
| XXVIII. | Acid. tannic. techn. R. M. | 7,42 | 0,3140 | — | — |
| XXIX. | Acid. tannic. techn. ALI. in Nadeln. M. | 8,84 | 1,7187 | — | — |
| XXX. | Acid. tannic. techn. I. granul. M. | 9,04 | 0,1975 | — | — |
| XXXI. | Acid. tannic. techn. III. gran. M. | 6,21 | 2,0565 | — | — |
| XXXII.* | Tannin leviss. pur. R. | 10,22 | 0,1860 | klar löslich | 8,35 pCt. |
| XXXIII.* | Tannin pur. pulv. R. | 9,65 | 0,1241 | klar löslich | 15,35 pCt. |
| XXXIV. | Tannin pulv. technic. R. | 9,15 | 5,1035 | — | — |
| XXXV.* | Acid. tannic. prs. leviss. S. | 9,77 | 0,1940 | fast klar löslich | 5,97 pCt. |
| XXXVI.* | Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. S. | 9,96 | 0,1760 | klar löslich | 13,14 pCt. |
| XXXVII. | Acid. tannic. tech. I. S. | 9,09 | 4,1088 | — | — |
| XXXVIII.* | Acid. tannic. leviss. G. & Co. | 10,89 | 0,1717 | klar löslich | 5,089 pCt. |
| XXXIX.* | Acid. tannic. pulv. pur. Ph. G. IV. G. & Co. | 8,73 | 0,1946 | — | 13,30 pCt. |
| XL. | Acid. tannic. pulv. technic. G. & Co. | 9,40 | 2,0955 | — | — |

NB. Die mit einem * versehenen Nummern der vorstehenden Tabelle sind sogen. Pharmakopöetannine.

scheint ein solches im Handel nicht zu geben, denn die in der Tabelle aufgeführten Tannine entstammen den renommiertesten Fabriken. Ausserordentlich schwankend zeigt sich der Wassergehalt. Die Bestimmung desselben wurde vorgenommen durch zweistündiges Erhitzen von etwa 1 *g* bei 101° im Trockenofen. Die Löslichkeit in Wasser war bei den Pharmakopöetanninen durchweg eine gute. Auffallende Verschiedenheiten zeigten sich hingegen bei der Behandlung der Tannine mit Essigäther. Wurden 2 *g* Tannin mit 20 *g* Essigäther, welcher den Forderungen des deutschen Arzneibuches völlig entsprach, geschüttelt, so hinterliessen bei dieser Behandlung besonders die technischen Tannine sehr erhebliche Rückstände. Aber auch die als Pharmakopöetannine bezeichneten Präparate verhielten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit gegenüber dem Essigäther völlig verschieden. Nur wenige hatten sich nach 48stündigem Stehenlassen unter häufigerem Umschütteln klar oder fast klar gelöst. Bei vielen Pharmakopöetanninen zeigten sich sehr erhebliche Rückstände; in einem Fall waren 21,95 pCt. ungelöst geblieben.

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass die Tannine verschieden zusammengesetzt sein müssen. Ob das verschiedene Verhalten hinsichtlich der Löslichkeit in Essigäther auf verschiedene Anhydridformen des Tannins zurückzuführen ist, vermag ich zurzeit nicht zu sagen. Doch möchte ich auf einen Umstand hinweisen, der diese Ansicht zu stützen scheint. Wurde ein Tannin, welches sich in Essigäther klar löste, während 30 Stunden bei 101° im Trockenofen belassen, so zeigte es sich hinsichtlich der Löslichkeit in Essigäther verändert, indem hierbei ein nicht unwesentlicher Rückstand verblieb. Es ist daher nicht unmöglich, dass bei der Darstellung der Tannine das bei niedriger oder höherer Temperatur im Vakuum oder im offenen Dampfkessel bewirkte Eintrocknen bzw. Erhitzen verändernd auf ihre Zusammensetzung einwirkt.

Inwieweit dem verschiedenen Verhalten der Tannine hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Essigäther ein Wert für die Pharmakopöeprüfung zukommt, muss zurzeit noch unentschieden bleiben. Nur soviel möchte ich sagen, dass ein Tannin, das eine klare Löslichkeit in Essigäther zeigt, auch im übrigen sich als ein sorgfältig hergestelltes, relativ reines Produkt erweist. Aus der klaren Wasserlöslichkeit kann man auf die Reinheit der Tannine nicht immer zutreffende Schlüsse ziehen.

Für die folgenden Versuche habe ich Tannin II der Tabelle als Ausgangsmaterial verwendet. Dieses Tannin verliert bei zweistündigem Erhitzen bei 101° im Trockenschrank 12,24 pCt. Wasser, hinterlässt nur 0,0805 pCt. Asche und erweist sich sowohl in Wasser wie in Essigäther klar löslich.

Dass auch bei längerem Aufbewahren des Tannins im Vakuum-Schwefelsäure-Exsikkator der gleiche Wasserverlust stattfindet, wie beim Austrocknen des Tannins bei 101° im Trockenschrank, beweisen die folgenden Bestimmungen:

0,6607 *g* Tannin verloren im Exsikkator 0,0827 *g* an Gewicht . . . . . . . . . . . . = 12,52 pCt. $H_2O$

0,8261 *g* Tannin verloren im Exsikkator 0,1012 *g* an Gewicht . . . . . . . . . . . . = 12,25 pCt. $H_2O$

## Analysen und Polarisation des Tannins.

I. Das Tannin, bei 101° im Trockenofen bis zum konstanten Gewicht ausgetrocknet, lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werte:

0,1894 *g* Substanz gaben 0,3621 *g* $CO_2$ und 0,0616 *g* $H_2O$
C = 52,14 pCt. H = 3,64 pCt.

II. 4,5060 *g* des Tannins wurden bei 101° getrocknet, mit Äther gut ausgeschüttelt, wobei 0,4630 *g* (= 10,2 pCt.) in Lösung gingen. Der Rückstand wurde abermals bei 101° getrocknet und analysiert.

0,2288 *g* Substanz gaben 0,4362 *g* $CO_2$ und 0,0720 *g* $H_2O$
C = 51,99 pCt. H = 3,53 pCt.

III. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin durch Natriumchlorid gefällt, aus der Fällung durch Auflösen in Alkohol das Natriumchlorid entfernt, der Abdampfrückstand sodann bei 101° getrocknet und analysiert.

0,1960 *g* Substanz gaben 0,3744 *g* $CO_2$ und 0,063 *g* $H_2O$
C = 52,08 pCt. H = 3,60 pCt.

IV. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin durch Natriumchlorid gefällt, aus der Fällung durch Auflösen in Alkohol das Natriumchlorid entfernt, der Abdampfrückstand mit Äther gut durchgeschüttelt, sodann bei 101° getrocknet und analysiert.

0,1632 *g* Substanz gaben 0,3110 *g* $CO_2$ und 0,0520 *g* $H_2O$
C = 51,98 pCt. H = 3,51 pCt.

V. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das gebildete Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand wurde durch wiederholtes

Auflösen in Wasser gereinigt, schliesslich bei 101° getrocknet und analysiert.

0,1886 *g* Substanz gaben 0,3606 *g* $CO_2$ und 0,060 *g* $H_2O$
C = 52,14 pCt. H = 3,57 pCt.

Wie die vorstehend mitgeteilten Analysen ergeben, erweist sich das Tannin auch nach der Behandlung mit Äther, nach der Ausscheidung mit Natriumchlorid und nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff in seiner Zusammensetzung unverändert.

Die erhaltenen Werte, im Mittel für C = **52,06** pCt., für H = **3,57** pCt., zeigen mit den alten Streckerschen Werten für Tannin, im Mittel aus 10 Analysen für C = **52,28** pCt., für H = **3,71** pCt. gute Übereinstimmung.

VI. Polarisation des vorstehend analysierten Tannins. Eine 1,2983prozentige Lösung (auf ausgetrocknete Substanz berechnet) von dem spezifischen Gewicht 1,0053 drehte bei 16° im 10 *cm* Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 0,83° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^\circ} = +63{,}4^\circ.$$

Walden[1]) hat durch fraktionierte Fällung des Tannins eine Reinigung desselben bewirkt. Es wurde, um festzustellen, ob das zu den vorstehenden Versuchen verwendete Tannin nach dem Waldenschen Verfahren sich in Fraktionen von verschiedenem Drehungswinkel zerlegen lasse, wie folgt verfahren:

Das bei 101° ausgetrocknete Tannin (200 *g*) wurde in 500 *g* reinstem, nochmals destilliertem Amylalkohol gelöst und die Lösung filtriert, das Filtrat mit 700 *g* Äther versetzt und durch Zusatz von Petroläther das Tannin in vier Fraktionen gefällt. Die Mengen des hierzu benutzten Petroläthers waren die folgenden:

1. 400 *ccm*
2. 300 *ccm*
3. 300 *ccm*
4. Das Filtrat von Fällung 3 wurde in überschüssigen Petroläther gegossen.

Die Fällungen, die mit Ausnahme der Fraktion 4 sofort verschmierten, wurden in reinem Essigäther gelöst und mit der doppelten Menge Äther verdünnt, bis eine Probe in überschüssigen Petroläther gegossen, flockig ausfiel. Die einzelnen Fraktionen wurden sodann n überschüssigen Petroläther gegossen, die ausfallenden weissen Flocken abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3167 (1898).

Exsikkator getrocknet. Die letzten Spuren Petroläther haften den Präparaten hartnäckig an.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ausbeute: | 1. | Fraktion | 22,4 *g* |
| | 2. | „ | 58,0 *g* |
| | 3. | „ | 46,0 *g* |
| | 4. | „ | 30,0 *g* |
| | | | 156,4 *g* |

Die einzelnen Fraktionen wurden analysiert und polarisiert.[1])

VII. Die erste Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0,1120 *g* Substanz gaben 0,2133 *g* $CO_2$ und 0,0353 *g* $H_2O$
C = 51,94 pCt. H = 3,53 pCt.

0,1195 *g* Substanz gaben 0,2284 *g* $CO_2$ und 0,0370 *g* $H_2O$
C = 52,13 pCt. H = 3,47 pCt.

Polarisation:

a) Getrocknet im Exsikkator.
Eine 2,2099 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0091 drehte bei 19° im 10 *cm* Rohr 1,57° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{19°} = +\ 70{,}4°.$$

b) Getrocknet bei 101°.
Eine 2,9061 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,013 drehte bei 18° im 10 *cm* Rohr 2,02° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{18°} = +\ 67{,}4°.$$

c) Getrocknet bei 101°.
Eine 0,865 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,004 drehte bei 15° im 10 *cm* Rohre 0,66° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{15°} = +\ 76°.$$

d) Getrocknet bei 101°.
Eine 1,6111 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0068 drehte bei 16° im 10 *cm* Rohr 1,22° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16°} = +\ 75{,}2°.$$

e) Getrocknet im Exsikkator.
Eine 3,1151 prozentige alkoholische Lösung von der Dichte 0,8066 drehte bei 17° im 10 *cm* Rohr 0,51° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17°} = +20{,}3°.$$

Zu den vorstehend mitgeteilten Zahlen sei erwähnt, dass auch Walden, Flawitzki u. a. festgestellt haben, dass das

1) Bei diesen Analysen hat mich mein Assistent, Herr Dr. R. Fischer, bestens unterstützt.

Drehungsvermögen des Tannins abhängig ist von der Konzentration der Lösung und der Art des Lösungsmittels.

VIII. Die zweite Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0,1251 *g* Substanz gaben 0,2439 *g* $CO_2$ und 0,0432 *g* $H_2O$
C = 53,17 pCt. H = 3,87 pCt.

0,2030 *g* Substanz gaben 0,3953 *g* $CO_2$ und 0,0670 *g* $H_2O$
C = 53,11 pCt. H = 3,69 pCt.

Polarisation.

Bei 101° getrocknet.

a) Eine 1,2365prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0053 drehte bei 17° im 10 *cm* Rohr 0,90° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17°} = +72,4°$$

b) Bei 101° getrocknet.
Eine 1,6570prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0068 drehte bei 16° im 10 *cm* Rohr 1,18° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16°} = +70,7°.$$

IX. Die dritte Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0,1676 *g* Substanz gaben 0,3424 *g* $CO_2$ und 0,0712 *g* $H_2O$
C = 55,72 pCt. H = 4,76 pCt.

0,1929 *g* Substanz gaben 0,3916 *g* $CO_2$ und 0,0789 *g* $H_2O$
C = 55,37 pCt. H = 4,58 pCt.

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 1,9594 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,007 drehte bei 17° im 10 *cm* Rohr 1,33° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17°} = +67,4°.$$

b) Eine 1,6819 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0061 drehte bei 17° im 10 *cm* Rohr 1,15° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17°} = +68°.$$

X. Die vierte Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0,1136 *g* Substanz gaben 0,2175 *g* $CO_2$ und 0,0391 *g* $H_2O$
C = 52,22 pCt. H = 3,85 pCt.

0,1831 *g* Substanz gaben 0,3492 *g* $CO_2$ und 0,0564 *g* $H_2O$
C = 52,01 pCt. H = 3,44 pCt.

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 2,0475 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0086 drehte bei 19° im 10 *cm* Rohr 1,38° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{19°} = +66,8°.$$

b) Eine 2,2824 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0099 drehte bei 18° im 10 *cm* Rohr 1,56° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{18°} = +66,1°.$$

c) Bei 101° getrocknet.
Eine 1,4646 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0066 drehte bei 20° im 10 *cm* Rohr 1,01° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{20°} = +68,5°.$$

Aus der vorstehenden Versuchsreihe (VII—X) ergibt sich, dass das Tannin (Nr. II der Tabelle) sich in Fraktionen von verschiedener Drehung zerlegen lässt, dass es also kein einheitlicher Körper ist. Die von Walden und anderen aufgestellten und zu den gleichen Schlussfolgerungen gelangenden Behauptungen konnten also bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die erste Fraktion die stärkste Rechtsdrehung ergab. Anscheinend steigt der Kohlenstoffgehalt bei der zweiten und dritten Fraktion. Es liess sich jedoch feststellen, dass von diesen Fraktionen Petroläther hartnäckig festgehalten und auch durch längeres Austrocknen bei 101° nicht völlig beseitigt werden konnte. Es lassen sich daher aus dem Analysenbefund dieser beiden Fraktionen irgendwelche Schlüsse mit Sicherheit nicht ziehen.

Um festzustellen, ob ein nach anderem von Walden[1]) angewendeten Reinigungsverfahren hergestelltes Tannin, das den Drehungswinkel + 75° haben sollte, sich in der Elementarzusammensetzung der ersten Fraktion der vorstehend besprochenen Reinigungsmethode gleich erwies, wurde wie folgt verfahren:

50 *g* Tannin (Nr. II der Tabelle) wurden in 150 *g* Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Es bildeten sich drei Schichten. Von diesen wurde die unterste nach dem Absetzen abgelassen und im Vakuum-Schwefelsäure-Exsikkator völlig ausgetrocknet.

XI. Elementaranalyse des im Exsikkator ausgetrockneten Präparates.

0,2860 *g* Substanz gaben 0,5449 *g* $CO_2$ und 0,0912 g $H_2O$
C = 51,96 pCt. H = 3,57 pCt.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 3065 [1897].

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 3,4227 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0136 drehte bei 16° im 10 *cm* Rohr 2,30° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^\circ} = +66,3^\circ.$$

b) Eine 1,2603 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1,0054 drehte bei 16° im 10 *cm* Rohr 0,96° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^\circ} = +75,7^\circ.$$

Der Ausfall dieses Versuches beweist, dass das bei gegen +75° drehende Tannin mit dem nach anderer Methode dargestellten von gleichem Drehungswinkel die gleiche Elementarzusammensetzung hat, und zwar

C = 51,94 pCt. bz. 51,96 pCt.
H = 3,53 pCt. bz. 3,57 pCt.

Man wird ein solches Tannin zweckmässig als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen, insbesondere zu Aufspaltversuchen verwenden müssen, um einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen.

Es liegen mir bereits einige Erfahrungen über Aufspaltversuche des Tannins vor. Über diese, sowie über einen neuerdings aus Gallen von Vogtenberger und Foehr isolierten kristallisierenden Körper, das Eutannin, welches zu dem Tannin in Beziehungen steht, gedenke ich demnächst zu berichten.

Heute sei es mir nur noch gestattet, der von anderer Seite unternommenen Versuche einer Prüfung und Wertbestimmung des Tannins zu gedenken.

## Wertbestimmung des Tannins.

Für die Wertbestimmung des Tannins hat C. Glücksmann[1]) eine Methode veröffentlicht, welche sich auf die Abscheidung eines Formaldehydkondensationsproduktes gründet. Verfasser hatte das Erscheinen dieser Methode mit sehr verheissungsvollen Worten angekündigt[2]) und dabei nicht unterlassen, meinen ersten Versuch zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in Extractum Belladonnae zu diskreditieren. Ich wies die Angriffe des Herrn Glücksmann mit den folgenden Worten[3]) zurück:

---

1) Pharm. Post 1904 S. 429.

2) Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins, 42. Jahrgang Nr. 24 (1904).

3) Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins, 42. Jahrgang Nr. 26 (1904).

„Herr Glücksmann hält sich für berechtigt, mir Vorhaltungen machen zu können, dass meine Methode der Gerbstoffbestimmung theoretisch nicht einwandfrei sei. Ich muss es ablehnen, mich von Herrn Glücksmann belehren zu lassen und kann ihm nur den Rat geben, falls er Kritik üben will, vorher sorgfältiger, als er es getan, die Objekte seiner Angriffe zu studieren. Er würde dann in dem vorliegenden Falle meine eigenen Einwendungen gegen die von mir angewandte Methode nicht übersehen haben."

Ich sage in meinem Vortrag wörtlich folgendes:

> „Da die Natur des Gerbstoffes des Belladonnaextraktes bisher nicht bekannt ist und auch eine völlige Abtrennung der Extraktivstoffe von dem Gerbstoff auf einfache Weise sich nicht ermöglichen lässt, so wird die vorgeschlagene Methode der Prüfung einer Gerbstofflösung hinsichtlich ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber Permanganat selbstverständlich nur den Wert einer Orientierung besitzen."

„Herr Glücksmann übergeht diesen Kommentar der von mir vorgeschlagenen Prüfungsmethode mit Stillschweigen und zeigt damit, dass er meine Ausführungen nicht objektiv gewürdigt hat."

„Wenn Herr Glücksmann über eine einwandfreie Methode zur Bestimmung der Gerbstoffe in galenischen Präparaten verfügt — denn eine solche existiert bisher nicht —, so werde ich mich im Interesse der wissenschaftlichen Pharmazie geradeso darüber freuen, wie er selbst. Wenn er jedoch schon vorher, ohne uns den exakten, zahlenmässigen Beweis der Brauchbarkeit seiner Methode zu bringen, eine vorläufige Mitteilung lediglich dazu benutzt, um einen von anderer Seite gemachten ersten Versuch einer Gerbstoffbestimmung in narkotischen Extrakten ohne experimentelle Beweise in einseitiger Weise zu verurteilen und herabzusetzen, dann ist eine wissenschaftliche Diskussion mit ihm von vornherein ausgeschlossen."

Herr Glücksmann hat daraufhin, einige Wochen später, in einer „zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tannins" betitelten Arbeit[1]) seine Formaldehydbestimmungsmethode veröffentlicht. Diese Arbeit trägt den Stempel des Unreifen an sich und zieht Schlüsse aus falschen Beobachtungen. Mir stiegen schon damals theoretische Bedenken gegen die Brauchbarkeit der Formaldehydbestimmungsmethode in der von Glücksmann mitgeteilten Form auf, doch da seine Veröffentlichung mir den Eindruck einer Überhastung machte, so erwartete ich, dass Glücksmann Veranlassung nehmen würde, seine falschen Beobachtungen und unrichtigen wissenschaftlichen Behauptungen, die sich in der angezogenen Arbeit finden, nach ruhiger Überlegung und besserem Studium

1) Pharm. Post, XXXVII. Jahrg. S. 428 (1904).

zu rektifizieren. Das ist nun aber nicht geschehen, trotzdem bereits über ein Jahr seitdem verflossen ist. Ich glaube wenigstens nicht, dass mir eine die Wertbestimmung des Tannins betreffende neue Arbeit Glücksmanns in der Literatur entgangen ist. Mir scheint, demnach aus den neuerdings veröffentlichten Leitsätzen 5 und 6[1]) Glücksmanns hervorzugehen, dass er seine damalige Publikation in allen Einzelheiten aufrecht erhält.

Diese Leitsätze lauten:

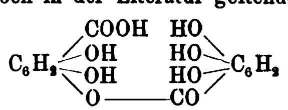
„5. Formaldehyd liefert mit den Gerbstoffen und anderen den Phenolen zuzuzählenden chemisch und pharmakognostisch durchaus nicht indifferenten Körpern leicht und glatt isolierbare Kondensationsprodukte und bietet somit ein brauchbares Reagens bei der Wertbestimmung der Drogen und galenischen Präparate.“

„6. Die Formaldehydzahl würde somit jene Zahl darstellen, welche angibt, wieviel an Gewicht eine bestimmte Menge des Drogenauszuges an Formaldehydkondensationsprodukt liefert.“

Dass die Formaldehydzahl beim Tannin ganz falsche Werte vortäuschen kann, will ich im folgenden beweisen.

Zunächst sei es mir gestattet, die einleitenden Sätze zu Glücksmanns Arbeit hier zu wiederholen. Verfasser sagt:

„Neben der sogenannten „Digallussäure“, die den überwiegenden Hauptbestandteil des käuflichen Tannins ausmacht, hat man bislang als Nebenbestandteile, oder richtiger gesagt Verunreinigungen und Beimengungen, das Pyrogallol, ein Tanninglykosid, das Phloroglucin und die Gallussäure“ aufgefunden; auch Ellagsäure soll sich mitunter vorfinden. „Dass das Tannin keine Estersäure in dem (heute noch in der Literatur geltenden) Sinne:



sein kann, geht zunächst aus den Untersuchungen Isabanejews und besonders P. Waldens hervor, wonach das Tannin ein bedeutend höheres Molekulargewicht besitzt als einer Digallussäure entspricht. Das chemisch reine Tannin besitzt auch wahrscheinlich ein grösseres Molekulargewicht — selbst unter der Voraussetzung des ungünstigsten Falles, der digallusartigen Molekularkonstitution — als die übrigen Bestandteile des Tannins; selbst aber, falls diese Voraussetzung sich als unzutreffend erweisen sollte, darf man nicht vergessen, dass das „chemisch reine Tannin“ aber den Hauptbestandteil des Handelstannins bildet, daher die Beimengungen für sich unmöglich die moderne Siedepunktsbestimmnug so erheblich hätten beeinflussen könnnen.“

1) Vergl. S. 314 dieser Abhandlung und Pharm. Praxis 1905 S. 300.

„Ist sonach das Tannin bestimmt als keine Digallussäure aufzufassen, so möchte ich die weiteren, gegen die Auffassung des Tannins als Digallussäure vorgebrachten Gründe als weniger stichhaltig hinstellen. Die von Günther beobachtete optische Aktivität der Tanninlösungen ist für sich kein ausreichender Grund gegen diese Annahme, weil die optische Aktivität ja doch ausschliesslich den Verunreinigungen eigen sein kann. Auch der Vergleich mit der Schiffschen, synthetisch dargestellten Digallussäure, die durch Erhitzen einer wässerigen Gallussäurelösung mit wenig Arsensäure gewonnen wurde, wobei eine Verschiedenheit gegenüber Tannin konstatiert wurde, ist für sich ohne Beweiskraft; denn zwei Moleküle Gallussäure können doch gemäss der heute herrschenden Konstitutionstheorie zu verschiedenen esterartigen Isomeren zusammentreten, je nach den verschiedenen Entstehungsbedingungen.“

Wenngleich aus diesen wenig klaren Auseinandersetzungen nicht deutlich hervorgeht, wie die gegen den Digallussäurecharakter des Tannins von verschiedenen Forschern erhobenen und begründeten Einwände von Glücksmann zurückgewiesen sind, so scheint mir doch, dass Glücksmann sagen will, das „chemisch reine Tannin“ sei eine Digallussäure, und in dem weiteren Verlauf seiner Arbeit rechnet er denn auch mit der für die Digallussäure aufgestellten Formel $C_{14}H_{10}O_9$.

Glücksmann greift auf eine von E. Merck-Darmstadt[1]) im Jahre 1895 gemachte Beobachtung zurück, dass das Tannin bei Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd eine chemische Verbindung eingeht. Das Kondensationsprodukt aus Gallusgerbsäure und Formaldehyd nennt Merck „Tannoform“. Die Abscheidung des Tannoforms aus einer salzsäurehaltigen Tanninlösung mit Hilfe von Formaldehyd benutzt nun Glücksmann zur quantitativen Bestimmung des „chemisch reinen Tannins“ im käuflichen Produkt.

Glücksmann sagt zur Begründung seiner Methode:

„Berücksichtigt man nun, dass nicht allein das bisher nicht im Handel erhältliche, chemisch reine Tannin, sondern auch die Beimengungen des Handelstannins, wie Pyrogallol und Phloroglucin[2]) mit Formaldehyd unlösliche Kondensationsprodukte liefern, so folgt, dass das Tannoform selbst kein einheitlicher Körper sein könne. Weil aber das Handelstannin auch Körper enthält, die mit Formaldehyd keine unlöslichen Verbindungen eingehen, wie Gallussäure, so war von vornherein zu erwarten, dass die Formaldehyd-

1) Berichte über das Jahr 1895 S. 14.

2) Glücksmann: „Das Formaldehyd als analytisches Reagens.“ Pharm. Post 1904 Nr. 30 S. 413, 414.

kondensationsmethode eine gewisse summarische quantitative Beurteilung des Handelstannins und Aufdeckung von Unterschieden in den Handelspräparaten bieten wird."

Verfasser verfährt zur Abscheidung des Formaldehydkondensationsproduktes, wie folgt:

„Etwa 2 *g* des Tannins werden in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 30 *ccm* starker Salzsäure und 15 *ccm* Formaldehydlösung versetzt und unter Umrühren auf dem Wasserbade auf etwa 15 *ccm* Inhalt eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwa 250 *ccm* destilliertem Wasser vermischt und der entstandene Niederschlag in einem mit Asbest ausgelegten und gewogenen Goochschen Porzellantiegel gesammelt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bei einer 95° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtkonstanz getrocknet."

Glücksmann hat nach dieser Methode sechs verschiedene Tannine untersucht und die folgenden „Formaldehydzahlen" gefunden:

| | I | II | III | Mittel der Versuche |
|---|---|---|---|---|
| 1. . . . . . | 97,77 | 97,60 | 97,81 | 97,7 |
| 2. . . . . . | 91,08 | — | — | 91,08 |
| 3. . . . . . | 88,75 | 89,05 | — | 88,9 |
| 4. . . . . . | 95,94 | 95,88 | — | 95,9 |
| 5. . . . . . | 100,2 | 100,8 | — | 100,5 |
| 6. . . . . . | 86,86 | 86,28 | — | 86,6 |

Unter Formaldehyd versteht Verfasser dieser Methode diejenige Zahl, die angibt, wieviel Gewichtsteile Formaldehydkondensationsprodukt aus 100 Gewichtsteilen des käuflichen, lufttrockenen Tannins erhalten wurden. Der schwankende Wassergehalt des Tannins ist nicht berücksichtigt worden, kommt auch nach Glücksmann nur in zweiter Linie in Betracht.

Die Theorie fordere für chemisch reines Tannin nach der Merck'schen Gleichung, die Glücksmann als richtig anerkennt:

$$2\,C_{14}H_{10}O_9 + HCOH = CH_2\begin{cases}C_{14}H_9O_9\\C_{14}H_9O_9\end{cases} + H_2O$$

für 100 Teile Tannin 101,8 pCt. Formaldehydkondensationsprodukt. Da diese Zahl die Handelspräparate sonach bei weitem nicht erreichen, so beweise dies nach Glücksmann deutlich, wie erheblich die Verunreinigungen des Handelstannins sein müssten, „wobei man noch zu berücksichtigen hat, dass eventuell vorhandenes Phloroglucin oder Pyrogallol die Formaldehydzahl bestimmt erhöhen." Glücksmann ist der Ansicht, die vorstehende Tabelle lehre ausreichend, dass die Handelspräparate eine erheblichere Schwankung

in der Zusammensetzung zeigen, als bei einem Medikament erwünscht und zulässig sein könne.

Insolange nicht chemisch reines Tannin, als chemisches Individuum scharf charakterisiert, im Handel erhältlich sei, würde man nach Glücksmann der Formaldehydzahl eine praktische Bedeutung nicht absprechen können.

Ich werde nachfolgend beweisen, dass die Formaldehydzahl Glücksmanns für das Tannin gar keine praktische Bedeutung hat.

Obgleich Glücksmann wohl einige Bedenken hinsichtlich der praktischen Brauchbarkeit seiner Formaldehydzahl aufsteigen, indem er wörtlich ausführt:

> „Ich bemerke ausdrücklich: Die Formaldehydzahl in der hier geschilderten Weise ist keine wissenschaftlich exakte Zahl, weil sie bloss den Wert einer summarischen Grösse hat. Indes ist es nicht schwer, die „Formaldehydzahl“ einer weiteren Vertiefung zuzuführen, wofern man, was ja analytisch leicht möglich ist, die Säuren des Tannins von dessen Phenolen resp. indifferenten Bestandteilen vorerst trennt. Eine solche eingehende Prüfung hielt ich aber für den vorliegenden Zweck, da es sich mir bloss um den Beweis für die Wichtigkeit der Formaldehydzahl handelte, für nicht nötig.“

kommt er schliesslich zu der Forderung:

> „Ihrer Tragweite und Einfachheit halber verdient indes die Formaldehydzahl des Handelstannins gewiss Beachtung, und es wäre zu wünschen, dass für die Folge die Pharmakopöen dieselbe berücksichtigen mögen. Ich glaube, dass die Formaldehydzahl 95 als zulässiges Minimum gefordert werden sollte.“

Um meine Behauptung von der Wertlosigkeit der vorliegenden Glücksmannschen Arbeit beweisen zu können, bitte ich die folgenden acht Fragen beantworten zu dürfen:

1. Liefert die von Glücksmann empfohlene Methode bei genauer Innehaltung des gleichen Arbeitsganges unter sich übereinstimmende Werte?

2. Hat die Stärke der Salzsäure und die Zeitdauer der Einwirkung Einfluss auf die Formaldehydzahl?

3. Kann der Wassergehalt des Tannins bei der Bestimmung der Formaldehydzahl unberücksichtigt bleiben?

4. Wirkt ein Gehalt des Tannins an Pyrogallol und Phloroglucin erheblich auf die Formaldehydzahl ein?

5. Ist die von Glücksmann aufgestellte Behauptung, dass Gallussäure die Formaldehydzahl nicht beeinflusse, richtig?

6. Ist die dem Formaldehydkondensationsprodukt von Glücksmann beigelegte Formel richtig?

7. Lässt sich die von Glücksmann für analytisch leicht möglich gehaltene Trennung der Säuren des Tannins von dessen Phenolen resp. indifferenten Bestandteilen wirklich ohne Schwierigkeiten bewirken?

8. Rechtfertigt sich die Forderung Glücksmanns, die Formaldehydzahl 95 als zulässiges Minimum zu formulieren und für die Pharmakopöen in Vorschlag zu bringen?

Nachfolgend die Beantwortung der vorstehenden Fragen:

ad 1. Die von Glücksmann empfohlene Methode liefert bei genauer Innehaltung des gleichen Arbeitsganges unter sich leidlich gut übereinstimmende Werte.

Ein Tannin, welches als Pharmakopöetannin bezeichnet war und den Forderungen der Ph. G. IV entsprach, wurde im lufttrockenen Zustande für diese Versuche benutzt. Gegen 2 *g* wurden mit 10 *ccm* Wasser in Lösung gebracht, mit einem Gemisch von 30 *ccm* Salzsäure (25 pCt. HCl haltend) und 15 *ccm* Formaldehydlösung auf dem Wasserbade erhitzt, das Gemisch auf 15 *ccm* eingedunstet und der Rückstand mit 250 *ccm* Wasser versetzt. Die Ausscheidung wird im Gooch-Tiegel gesammelt, bei 95° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

a) 2,0262 *g* Tannin lieferten 1,7755 *g* Kondensationsprodukt, entsprechend $\frac{1,7755 \cdot 100}{2,0262} = 87,62$ Formaldehydzahl.

b) 2,0434 *g* Tannin lieferten 1,8052 *g* Kondensationsprodukt, entsprechend $\frac{1,8052 \cdot 100}{2,0434} = 88,34$ Formaldehydzahl.

ad 2. Die Stärke der Salzsäure und die Zeitdauer der Einwirkung haben Einfluss auf die Formaldehydzahl.

Es wurde das ad 1 benutzte Tannin mit 38 prozentiger, 25 prozentiger und 10 prozentiger Salzsäure unter Beifügung der Formaldehydlösung behandelt, und zwar in der einen Versuchsreihe das Gemisch auf 15 *ccm* eingedunstet, in der anderen Versuchsreihe das Gemisch nach Eintritt der Reaktion nur 5 Minuten auf dem Wasserbade belassen.

a) 2,0860 *g* Tannin, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 38prozentige Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung, auf 15 *ccm* auf dem Wasserbade eingedunstet, mit 250 *ccm* Wasser versetzt.

Gewicht des bei 95° C. getrockneten Kondensationsproduktes 1,7714 *g*.

Nach dem Austrocknen bei 101° C. ging das Gewicht auf 1,7700 *g* herab; ein bemerkenswerter Unterschied zeigte sich also nicht, ob das Austrocknen bei 95° C. bzw. bei 101° C. vorgenommen wurde.

Nach dem Austrocknen des Produktes bei 95° C.

$$= \frac{1{,}7714 \cdot 100}{2{,}0860} = 84{,}91 \text{ Formaldehydzahl,}$$

nach dem Austrocknen des Produktes bei 101° C.

$$= \frac{1{,}7700 \cdot 100}{2{,}0860} = 84{,}85 \text{ Formaldehydzahl.}$$

Das Filtrat vom Kondensationsprodukt ist dunkelgelb gefärbt, das letztere schmutzig malvenfarbig.

b) Tannin wird entsprechend mit 25 prozentiger Salzsäure behandelt. Die hier erhaltenen, aus zwei verschiedenen Versuchen stammenden Formaldehydzahlen

**87,62** bzw. **88,34**

sind unter 1a) und b) mitgeteilt.

c) 2,0145 *g* Tannin, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 10 proz. Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung auf 15 *ccm* auf dem Wasserbade eingedunstet, mit 250 *ccm* Wasser versetzt.

Die Reaktion beginnt auf dem Wasserbade nach drei Minuten. Der ausfallende Körper färbt sich unter Umrühren erst allmählich fleischfarben. Das Filtrat ist schwach gelblich gefärbt, das Kondensationsprodukt ziegelrot. Der Niederschlag blieb mit dem Wasser 36 Stunden lang stehen. Das Filtrat trübte sich noch nach längerem Stehen.

Gewicht des bei 95° C. getrockneten Kondensationsproduktes 1,8309 *g*. Nach nochmaligem Austrocknen bei 101° C. zeigte sich kein Gewichtsverlust.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}8309 \cdot 100}{2{,}0145} = 90{,}88.$$

d) 2,0604 *g* Tannin, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 38 proz. Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung, nach Eintritt der Reaktion noch fünf Minuten auf dem Wasserbade unter Umrühren belassen, dann mit 250 *ccm* Wasser versetzt. Das Kondensationsprodukt ist fleischfarben, das Filtrat schwach gelb gefärbt.

Nach mehrstündigem Stehen zeigt sich in dem Filtrat noch eine Abscheidung, die unter dem Mikroskop farblose Prismen darbietet. Die Kristalle werden mit dem ersten Niederschlag vereinigt und bei 95° C. ausgetrocknet.

Gewicht des Kondensationsproduktes 1,7810 *g*.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}7810 \cdot 100}{2{,}0604} = \mathbf{86{,}44}.$$

e) 2,1194 *g* Tannin, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 25 proz. Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung, nach Eintritt der Reaktion noch fünf Minuten auf dem Wasserbade unter Umrühren belassen, dann mit 250 *ccm* Wasser versetzt und noch 1 Stunde vor dem Filtrieren stehen lassen. Das Filtrat ist fast farblos, der Niederschlag fleischfarben.

Gewicht des Kondensationsproduktes nach dem Trocknen bei 95° C. = 1,9257 *g*. Nach dem Trocknen bei 101° C. tritt keine Gewichtsveränderung ein.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}9257 \cdot 100}{2{,}1194} = \mathbf{90{,}86}.$$

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass die Menge des sich ausscheidenden Kondensationsproduktes abhängig ist von der Konzentration der Lösung, bzw. der Stärke der Salzsäure und von der Dauer der Einwirkung. Die auf diese Weise konstatierten Abweichungen ergeben Schwankungen in der Formaldehydzahl zwischen 84,55 und 90,88. Glücksmann hätte daher diese Verhältnisse berücksichtigen müssen und die Stärke der Salzsäure genau vorschreiben sollen. Er spricht nur von starker Salzsäure. In einer späteren Abhandlung[1]) benutzt er zur Abscheidung von Formaldehydkondensationsprodukten „rauchende" (also wohl 38 proz.) Salzsäure. Vermutlich hat er diese auch bei der Darstellung des Tanninkondensationsproduktes angewendet. Immerhin kann, wie vorstehend bewiesen, durch Abweichungen von einer bis ins einzelne genauen Vorschrift die Formaldehydzahl bei einem und demselben Tannin nicht unerheblich verschieden gefunden werden.

ad 3. Bleibt der Wassergehalt des Tannins bei der Bestimmung der Formaldehydzahl unberücksichtigt, so kann diese um den sehr erheblichen Wert von 12 zu niedrig gefunden werden.

Glücksmann[2]) ist der Ansicht, dass der schwankende Wasser-

---

1) „Das" Formaldehyd als analytisches Reagens. II. Mitteilung. Quantitativ-analytische Bedeutung des Formaldehyds. Pharm. Post 1904 S. 533.

2) Pharm. Post 1904 S. 429.

gehalt des Tannins bei der Bestimmung der Formaldehydzahl nicht berücksichtigt zu werden brauche. Der Wassergehalt komme nur in zweiter Linie in Betracht (!). Das deutsche Arzneibuch (IV) schreibe zwar vor, dass das Acidum tannicum nicht über 12 pCt. Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° erleiden soll, doch sei diese Bestimmung aus mehreren Gründen, auf die er nicht näher eingehen möchte, als problematisch hinzustellen. Was heisst das? Wenn einem gewissenhaften analytischen Chemiker etwas problematisch vorkommt, und er kann das Problem ohne grosse Schwierigkeiten lösen, so hat er die Pflicht, dies zu tun. Ist Herrn Glücksmann denn nicht bekannt, dass der Wassergehalt des Tannins sehr erheblichen Schwankungen ausgesetzt sein kann? Bei den von mir untersuchten Tanninsorten verschiedener Provenienz (s. vorstehend S. 322 und 323) schwankte der Wassergehalt zwischen 4,38 pCt. und 12,91 pCt. Hätte Herr Glücksmann sich die Mühe genommen, einmal auszurechnen, welche erheblichen Veränderungen die Formaldehydzahl erleidet, wenn der Wassergehalt des Tannins berücksichtigt wird, dann würde er einen Fehler weniger gemacht haben. Was ist denn Problematisches dabei, wenn er den Wassergehalt des Tannins zuvor bestimmt? Durch einen einfachen Versuch hätte er sich davon überzeugen können, dass die Formaldehydzahl unter sonstigem Innehalten der gleichen Reaktionsbedingungen nahezu gleich ausfällt, wenn er das lufttrockene Tannin einerseits und das bei 101° ausgetrocknete Tannin andererseits zur Herstellung des Formaldehydkondensationsproduktes verwendet, aber die Formaldehydzahl bei dem lufttrockenen Präparat durch Abrechnung des darin enthaltenen Wassers auf das wasserfreie Tannin bezieht.

Beweis:

a) Das lufttrockene Tannin nach Versuch 1 a) lieferte die Formaldehydzahl **87,62.**

Das betreffende Tannin verlor bei zweistündigem Austrocknen bei 101° gegen 12,25 pCt. Wasser:

α) 2,3112 *g* Tannin ergaben 0,2830 *g* Gewichtsverlust =
$$\frac{0{,}2830 \cdot 100}{2{,}3112} = \mathbf{12{,}245} \text{ pCt. } H_2O.$$

β) 2,0345 *g* Tannin ergaben 0,2500 *g* Gewichtsverlust =
$$\frac{0{,}2500 \cdot 100}{2{,}0345} = \mathbf{12{,}28} \text{ pCt. } H_2O.$$

γ) 2,0268 *g* Tannin ergaben 0,2480 *g* Gewichtsverlust =
$$\frac{0{,}2480 \cdot 100}{2{,}0268} = \mathbf{12{,}23} \text{ pCt. } H_2O.$$

Also bei einer dreimaligen Wiederholung des Versuches mit verschiedenen Mengen der gleichen Tanninmarke wurde beim zweistündigen Austrocknen bei 101° fast genau der gleiche prozentische Gewichtsverlust beobachtet.

Dass bei längerem Austrocknen bei der Temperatur von 101° sich Veränderungen in der Zusammensetzung des Tannins vollziehen, habe ich vorstehend auf Seite 324 bewiesen. Zu einer Kohlensäureabspaltung, was man befürchten könnte, kommt es bei dieser Temperatur aber nicht. Denn wie ein Versuch lehrte, musste Tannin in einem Röhrchen in einem Metallbade bis über 200° erhitzt werden, bis die während des Erhitzens darüber geleitete wasser- und kohlensäurefreie Luft vorgeschaltetes Barytwasser trübte. Dass wesentliche Veränderungen beim Erhitzen des Tannins auf 101° während zweier Stunden nicht eintreten, trotzdem das Präparat eine etwas dunklere Färbung annimmt, dass also bei dem Erhitzen unter den angegebenen Bedingungen es sich nur um den Fortgang von Wasser handelt, und ein Einfluss auf die Formaldehydzahl dabei nicht bemerkbar wird, geht aus dem Ergebnis des Versuchs 3 b) hervor.

Legt man dem nach Versuch 1 a) verwendeten Tannin den durch Bestimmung 3 a $\alpha$ ermittelten Wassergehalt von 12,245 pCt. zugrunde, so erhöht sich die Formaldehydzahl von

**87,62** auf **99,85**, also um die Zahl 12,23!!,

denn statt der zur Erzielung der Formaldehydzahl verwendeten 2,0262 *g* lufttrockenen Präparates kommen nach Abzug von 12,245 pCt. Wasser nur 2,0262 — 0,2481 = 1,7781 *g* wasserfreies Tannin zur Reaktion. Hieraus berechnet sich die Formaldehydzahl

$$\frac{1,7755 \cdot 100}{1,7781} = \mathbf{99,85}.$$

b) 2,3112 *g* Tannin hinterliessen nach dem zweistündigen Austrocknen 2,0282 *g*, hatten also 12,245 pCt. Wasser verloren. Das ausgetrocknete Präparat ergab nach 1 a) behandelt 2,0305 *g* Formaldehydkondensationsprodukt, entsprechend der Formaldehydzahl $\frac{2,0305 \cdot 100}{2,3112} = \mathbf{87,85}$ auf wasserhaltige Substanz, und $\frac{2,0305 \cdot 100}{2,0282} = \mathbf{100,11}$ auf wasserfreie Substanz berechnet.

Die gute Übereinstimmung der Zahlen der Versuche 3 a) und 3 b) beweist, dass ein vorheriges Austrocknen des Tannins geschehen kann, ohne dass die relativen Werte für die Formaldehydzahl eine

Änderung erleiden, immer vorausgesetzt, dass die Ausführung der Bestimmung unter genauestem Innehalten der Vorschrift erfolgt.

Es muss deshalb als ein grober Fehler bezeichnet werden, wenn Glücksmann bei der Berechnung seiner Formaldehydzahl den Wassergehalt des Tannins ausser acht lässt. Die hieraus sich ergebenden Unterschiede in der Formaldehydzahl können die Werte 12! und darüber erreichen.

Es wurden noch bei mehreren Handelspräparaten unter Berücksichtigung des Wassergehaltes und Berechnung der Formaldehydzahl auf das lufttrockene und das bei 101° zwei Stunden lang ausgetrocknete Präparat Bestimmungen ausgeführt.

c) Acid. tannic. leviss. I Sch.
2,2577 *g* verloren beim Austrocknen 0,2017 *g* an Gewicht = **8,93 pCt. $H_2O$** und lieferten nach 1a) 2,0439 *g* Formaldehydkondensationsprodukt.
Formaldehydzahl $= \frac{2,0439 \cdot 100}{2,2577} =$ **90,53** auf wasserhaltige Substanz, und $\frac{2,0439 \cdot 100}{2,0560} =$ **99,41** auf wasserfreie Substanz berechnet.

d) Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. Sch.
2,2308 *g* verloren beim Austrocknen 0,2680 *g* an Gewicht = **12,01 pCt. $H_2O$** und lieferten nach 1a) 1,9514 *g* Kondensationsprodukt.
Formaldehydzahl $= \frac{1,9514 \cdot 100}{2,2308} =$ **87,47** auf wasserhaltige Substanz, und $\frac{1,9514 \cdot 100}{1,9628} =$ **99,42** auf wasserfreie Substanz berechnet.

e) Acid. tannic. pur. pulv. Ph. G. IV. Sch.
2,3047 *g* verloren beim Austrocknen 0,2780 *g* an Gewicht = **12,06 pCt. $H_2O$** und lieferten nach 1a) 1,8896 *g* Kondensationsprodukt.
Formaldehydzahl $= \frac{1,8896 \cdot 100}{2,3047} =$ **81,90** auf wasserhaltige Substanz, und $\frac{1,8896 \cdot 100}{2,0267} =$ **93,23** auf wasserfreie Substanz berechnet.

ad. 4. Ein Gehalt des Tannins an Pyrogallol und Phloroglucin beeinflusst die Formaldehydzahl sehr erheblich.

Es bleibt unverständlich, weshalb Herr Glücksmann darauf verzichten zu können glaubte, die Formaldehydzahl des Pyrogallols und Phloroglucins zu bestimmen. Er durfte sich, wenn er einmal eine Methode als Pharmakopöeprobe empfehlen wollte, nicht der Pflicht entziehen, die Fehler sorgfältig zu erwägen, die seiner Methode anhaften. Er hätte z. B. die Formaldehydzahl des Pyrogallols bzw. Phloroglucins feststellen müssen, um zu erkennen, in welchem Grade ein Pyrogallol oder Phloroglucin haltendes Tannin die Formaldehydzahl beeinflusst, bzw. erhöht.

Ich habe beim Pyrogallol die Formaldehydzahl wie folgt bestimmt:

1,4500 *g* lufttrockenes Pyrogallol, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 25prozentige Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung. Schon in der Kälte tritt nach wenigen Sekunden Reaktion ein, und es scheidet sich in reichlicher Menge ein flockiger Körper aus, der eine hellkirschrote Farbe annimmt. Auf dem Wasserbade auf 15 *ccm* eingedunstet, färben sich Flüssigkeit und Niederschlag dunkelkirschrot. Nach dem Erkalten wird mit 250 *ccm* Wasser versetzt und nach einstündigem Stehenlassen der Niederschlag im Gooch-Tiegel gesammelt.

Gewicht des bei 95° C. ausgetrockneten Kondensationsproduktes 1,7246 *g*.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}7246 \cdot 100}{1{,}4500} = \mathbf{118{,}93}.$$

Die Formaldehydzahl des Pyrogallols ist also eine sehr hohe, und ein Pyrogallol haltendes Tannin wird daher eine entsprechend hohe Formaldehydzahl geben müssen.

ad. 5. Die von Glücksmann gemachte Beobachtung und demgemäss von ihm aufgestellte Behauptung, Gallussäure reagiere nicht mit Formaldehyd, ist falsch.

Beweis:

a) 2,0083 *g* lufttrockene Gallussäure, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 25prozentige Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehydlösung werden auf dem Wasserbade unter Umrühren behandelt und das Gemisch auf 15 *ccm* eingedampft. Nach dem Vermischen mit 250 *ccm* destilliertem Wasser wird einige Zeit beiseite gestellt, der Niederschlag im Gooch-Tiegel gesammelt und nach 1a) behandelt. Die Bildung des Kondensationsproduktes tritt nach wenigen Sekunden ein. Der Niederschlag ist dunkelfleischfarben.

Gewicht des bei 95° C. getrockneten Kondensationsproduktes 1,9464 *g*.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}9464 \cdot 100}{2{,}0083} = \mathbf{96{,}91}.$$

b) 2,0022 *g* Gallussäure werden nach 5a) behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle der 25prozentigen Salzsäure eine 38prozentige verwendet wird. Das Reaktionsprodukt ist dunkelfleischfarben.

Gewicht des bei 95° C. getrockneten Kondensationsproduktes 1,8974 *g*.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}8974 \cdot 100}{2{,}0022} = \mathbf{94{,}76}.$$

Diese beiden Versuche beweisen entgegen der Behauptung Glücksmanns, dass Gallussäure eine hohe Formaldehydzahl liefert. Und zwar zeigt sich auch hier wieder der Einfluss der stärkeren Salzsäure. Bei Verwendung einer 38prozentigen Salzsäure fällt die Formaldehydzahl niedriger aus als bei Verwendung einer 25prozentigen.

Dass ein Gehalt eines Tannins an Gallussäure daher von Einfluss auf die Formaldehydzahl des Tannins sein muss, ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst. Dennoch wurde ein entsprechender Versuch ausgeführt.

c) Ein Gemisch gleicher Teile Gallussäure und Tannin (mit der Formaldehydzahl 87,62, Versuch 1a) wird zur Bestimmung der Formaldehydzahl benutzt.

2,0208 *g* des Gemisches, 10 *ccm* Wasser, 30 *ccm* 25prozentige Salzsäure, 15 *ccm* Formaldehyd, auf 15 *ccm* eingedunstet, Rückstand mit 250 *ccm* Wasser versetzt. Filtrat weingelb gefärbt.

Gewicht des bei 95° C. getrockneten Kondensationsproduktes 1,9312 *g*.

$$\text{Formaldehydzahl} = \frac{1{,}9312 \cdot 100}{2{,}0208} = \mathbf{95{,}56!}$$

Ein viel Gallussäure haltendes Tannin wird nach Glücksmanns Formaldehyd-Bestimmungsmethode also nicht erkannt. Und doch wissen wir aus dem interessanten Vortrage Kunz-Krauses auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau im September 1904, dass die Handelspräparate des Tannins oft nicht unerhebliche Mengen an Gallussäure enthalten. Kunz-Krause spricht sich in der II. Auflage der Realenzyklopädie der Pharmazie wie folgt darüber aus:

„Es ist jedem praktischen Apotheker, der einmal eine wässerige Tanninlösung hergestellt hat, nicht unbekannt, dass beim Anreiben von Tannin mit wenig kaltem Wasser ein Teil desselben schnell und leicht in Lösung geht, während ein anderer Teil erst beim Erwärmen gelöst wird. Dieser schwerer lösliche, bei allen Tanninsorten zu beobachtende Rückstand besteht aus Gallussäure, deren Menge selbst in den Handelsmarken bis zu mehreren Prozenten betragen kann."

Schon früher hat übrigens F. Günther[1]) auf den Gallussäuregehalt der Handelstannine aufmerksam gemacht. Günther sagt:

„Leider lässt uns nach meinen Erfahrungen die jetzt zur Wertbestimmung unserer Tannine fast allgemein angewendete modifizierte Löwenthalsche Bestimmungsmethode des Reintannins in gewissen Fällen im Stich. Es ist dies dann der Fall, wenn die Tannine wegen schlechter Verpackung oder zu langen Lagerns oder auch aus anderen Gründen teilweise zersetzt sind und Gallussäure enthalten Diese Gallussäure ist in der Tanninlösung leicht löslich und wird, wie ich wiederholt zu beobachten Gelegenheit hatte, von Hautblösse grösstenteils mit Reintannin gefällt, verursacht mithin, dass der Prozentgehalt an Reintannin in solcher Waare zu hoch gefunden wird.

Wenn daher etwas geeignet ist, die Formaldehydbestimmungsmethode Glücksmanns beim Tannin als ungeeignet, ja als irreführend erscheinen zu lassen, so ist es der Umstand, dass gallussäurehaltiges Tannin, wie es im Handel nicht selten vorkommt, durch die Formaldehydzahl nicht erkannt, sondern als ein besonders gutes Tannin wohl möglich noch erwiesen wird.

Würde übrigens Glücksmann die Literatur sorgfältiger studiert haben, so würde er vor der Publikation seiner falschen Beobachtung bewahrt geblieben sein. Über das Verhalten des Formaldehyds zu Gallussäure liegen nämlich bereits mehrere Publikationen vor. Zunächst hat A. Baeyer[2]) die Einwirkung von Formaldehyd in der Form des Methylendiacetats auf Gallussäure studiert und dabei unter wechselnden Bedingungen ausser einer amorphen Substanz zwei kristallisierte Körper erhalten, welchen er die empirischen Formeln $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$ zuschrieb. Später hat W. Kleeberg[3]) gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole die bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Gallussäure entstehende Verbindung dargestellt, beschrieben und der Formel $C_{15}H_{12}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

1) Ber. d. d. pharm. Ges. V S. 298 (1895).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 5. S. 1096 [1872].
3) Liebigs Ann. Chem. Pharm. 263 S. 283 (1891).

Caro[1]) beschreibt die Entstehung einer **Methylendigallussäure** von der Formel:

$$CH_2\langle{}^{C_6H(OH)_3\ COOH}_{C_6H(OH)_3\ COOH}$$

aus Gallussäure und Formaldehyd, wie folgt:

> „Sie wird in auffallend leichter Weise erhalten, wenn man zwei Moleküle Gallussäure und ein Molekül Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade kocht, bis sich ein weisses Pulver abgeschieden hat. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert."

Und Möhlau und Kahl,[2]) welche gleichfalls über Methylendigallussäure gearbeitet haben, stellen fest, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure je nach den Versuchsbedingungen vermutlich in wechselnder Menge sich nicht weniger als vier verschiedene Methylendigallussäuren bilden können.

Diese Beobachtung gibt uns auch einen Hinweis darauf, dass die Formaldehydzahl beim Tannin verschieden ausfällt, wenn man die Versuchsbedingungen zur Bildung des Formaldehydkondensationsproduktes durch Verwendung verschiedener Stärkegrade der Salzsäure oder durch die verschiedene Einwirkungsdauer der Reagentien aufeinander abändert.

Hätte Herr Glücksmann die angezogenen Literaturstellen gekannt, dann würde er wahrscheinlich auch das entstehende Kondensationsproduckt aus dem Tannin näher untersucht und überlegt haben, ob es zu der Methylendigallussäure der genannten Autoren vielleicht in irgend welcher Beziehung steht. Dass eine solche Beziehung besteht, beantwortet meine Frage 6.

ad 6. Die von Glücksmann dem Formaldehydkondensationsprodukt aus dem Tannin beigelegte Formel ist falsch.

Glücksmann nimmt mit Merck an, dass die Einwirkung des Formaldehyds auf das Tannin sich im Sinne der folgenden Gleichung vollziehe:

$$2\,C_{14}H_{10}O_9 + HC\,OH = CH_2\langle{}^{C_{14}\,H_9O_9}_{C_{14}\,H_9O_9} + H_2O.$$

Das ist nicht richtig.

Denn abgesehen davon, dass heute als erwiesen gelten kann, dass die Formel des Tannins dem Ausdruck $C_{14}H_{10}O_9$ sicher nicht entspricht, so weiss man doch hinlänglich, dass bei der Einwirkung

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25. I, 946 (1892).

2) Ber. d. d. chem. Ges. 31. I, 259 (1898).

von starken Mineralsäuren auf Tannin oder auf Digallussäure Gallussäure gebildet wird. Letztere wird dann neben vielleicht noch unzersetzt bleibenden Tanninmengen mit Formaldehyd reagieren. Das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Tannin unter den angegebenen Bedingungen entstehende Kondensationsprodukt ist daher ein Gemisch verschiedener Verbindungen. Hätte Glücksmann das Kondensationsprodukt, wie es seine Pflicht gewesen wäre, sich etwas näher angesehen, dann würde er haben feststellen könnnen, dass neben einem leicht in Alkohol löslichen Anteil ein sehr schwer darin löslicher Anteil, der zum grossen Teil kristallisiert, vorhanden ist. Der in Alkohol leicht lösliche Anteil bezieht sich aber keineswegs auf Verunreinigungen des Ausgangsmaterials, denn auch ein von Gallussäure, Pyrogallol, Phloroglucin usw. freies, nach unseren heutigen Begriffen also reines Tannin, liefert bei der Formaldehydbehandlung keinen einheitlichen Körper. Der in Alkohol schwer lösliche, unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, farblose Kristalle zeigende Körper gibt nach dem Austrocknen bei 101° bei der Analyse die folgenden Werte:

0,2226 *g* lieferten 0,4356 g $CO_2$ und 0,0648 *g* $H_2O$.

| | Gefunden: | Berechnet für: $C_{15}H_{10}O_9$ |
|---|---|---|
| C | 53,57 | 53,89 pCt. |
| H | 3,26 | 3,55 „ |

Zur Analyse gelangte das nach Glücksmann aus dem Tannin erhaltene Kondensationsprodukt, das durch Behandeln mit absolutem Alkohol, Aceton und Chloroform von den leicht löslichen Anteilen befreit war und unter dem Mikroskope einheitlich krystallisiert erschien.

Es handelt sich hier wohl im wesentlichen um das von Möhlau und Kahl zuerst beobachtete krystallisierte Anhydrid der Methylendigallussäure $C_{15}H_{10}O_9$.

ad 7. Die von Glücksmann für analytisch leicht möglich gehaltene Trennung des Tannins von dessen Phenolen bzw. indifferenten Bestandteilen stösst auf sehr grosse Schwierigkeiten. Es ist eine leichtfertige und unüberlegte Bemerkung, wenn Glücksmann sagt, eine derartige Trennung leicht vornehmen zu können. Ja, wenn das zurzeit schon möglich wäre, dann bedürften wir ja einer besonderen Wertbestimmung für das Tannin gar nicht, und Glücksmann selbst könnte auf die Bestimmung seiner Formaldehydzahl und anderer Dinge verzichten. Warum teilt uns denn Glücksmann nicht mit, wie er ein Tannin von den Begleitkörpern „analytisch leicht“ trennt?

ad 8. Nach allem Vorhergesagten muss die Forderung Glücksmanns, die Formaldehydzahl 95 für das Tannin als zulässiges Minimum zu formulieren und für die Pharmakopöen in Vorschlag zu bringen, von der exakten Wissenschaft abgelehnt werden, denn Formaldehyd reagiert nicht nur mit dem Tannin allein unter Bildung verschiedener Produkte, sondern auch mit seinen Begleitkörpern, wie Pyrogallol und Gallussäure, und liefert deshalb Zahlen, die für die Wertbeurteilung eines Tannins keine Bedeutung besitzen, ja sogar geeignet sind, zu einer günstigen und dabei doch falschen Beurteilung zu führen.

Welchen Wert die Formaldehydzahlbestimmung bei Extrakten und Tinkturen für die Tannoide in solchen besitzt, weiss ich nicht. Mir stehen eigene Erfahrungen darüber nicht zu Gebote. Ich verhalte mich aber zu dem Wert dieser Bestimmungsmethode der Formaldehydzahl der Extrakte und Tinkturen sehr skeptisch, denn es ist doch naheliegend, dass bei der grossen Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds gegenüber sehr vielen organisch-chemischen Verbindungen, welche keine Gerbstoffe sind und in den Drogen sowie den daraus hergestellten Extrakten und Tinkturen vorkommen, die Formaldehydzahl zu Täuschungen Anlass geben kann.

Jedenfalls ist durch die vorstehenden Ausführungen einwandfrei dargetan worden, dass die „Formaldehydzahl" für das Tannin in der von Glücksmann vorgeschlagenen Form keine praktische Bedeutung besitzt. Diese Tatsache erfährt auch dadurch keine Änderung, dass neuerdings Herr Korpsstabsapotheker Utz[1]) im Vertrauen auf die Richtigkeit der Angaben Glücksmann's dessen Methode „zur Wertbestimmung des Tannins" sich zueigen gemacht hat.

Zum Schluss möchte ich übrigens nicht unerwähnt lassen, dass bereits mehrere Jahre vor Glücksmann die Wertbestimmung des Tannins mittels Formaldehyd von anderer Seite praktisch versucht worden ist. Glücksmann scheint die betreffende Literaturstelle nicht zu kennen. Im Jahre 1898 hat nämlich Aweng[2]) mit Formaldehyd Versuche gemacht, aber im Gegensatz zu Glücksmann sehr bald und richtig erkannt, dass zufolge des nicht einheitlichen Charakters des Tannins „beim Ausfällen von Tannin in stark salzsaurer Lösung mit Formaldehyd als Tannoform analytisch völlig unbrauchbare Werte erhalten werden".

1) Apoth.-Ztg. XX. Jahrg. Nr. 89, S. 907 (1905).

2) Rev. intern. falsific. 11, 29—30 durch Chem. Centralbl. 69 S. 641 I. Bd. (1898).

## 543. C. Virchow-Charlottenburg-Berlin: Über die Ausfällbarkeit von Gerbstoffen durch Ammoniumsalze.

Eingegangen am 8. November 1905.

Ich habe mich veranlasst gesehen, der Polemik des Herrn Glücksmann, welche in der Schrift: „Die moderne naturwissenschaftliche Inquisition usw.“, Wien 1905, zum Ausdruck gekommen ist, näher zu treten, weil ich auf Grund früherer Gerbstoffuntersuchungen in der Lage zu sein glaubte, gewisse Berichtigungen gegenüber seinen Angriffen beizubringen.

Der Kernpunkt der Polemik richtet sich gegen den seitens des Herrn Professor Thoms gelegentlich des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie gemachten „Vorschlag“, den „Gerbstoff“ aus Belladonnaextrakt durch „Ammonsulfat“ zu fällen (siehe diese Berichte 1903, Heft VI, S. 243 und 249).

Herr Glücksmann hat sich nun den Kampf leicht gemacht, indem er sich auf das Tannin (die Galläpfelgerbsäure) beschränkte. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass unter „Gerbstoff“ schlechtweg „alle“ in der „Natur“ vorkommenden Gerbstoffe, nicht nur, wie Herr Glücksmann einseitig sagt, das Tannin zu verstehen sind.

Herr Professor Thoms hat mir persönlich mitgeteilt, dass es ihm bekannt war, dass das „Tannin“ durch Ammonsulfat nicht gefällt wird; mithin konnte er dieses nicht gemeint haben, als er seine „Methode“ vorschlug. Er hat auch ausdrücklich nur von dem Gerbstoff des Belladonnaextraktes in seiner Arbeit gesprochen und hierfür den Vorschlag einer Bestimmung gemacht. Im folgenden werde ich zeigen, dass Herr Glücksmann nicht berechtigt war, zu behaupten, dass Gerbstoff durch Ammonsulfat überhaupt nicht fällbar sei.

Zunächst muss ich mit einigen Worten auf zwei Punkte hinweisen, deren Erwähnung hier von Wichtigkeit ist:

1. Auf den Begriff der „spezifischen Reaktionen“ der Gerbstoffe.
2. Auf die Frage der Konstitution.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so kann man, genau genommen, überhaupt nicht von spezifischen Reaktionen der Gerbstoffe sprechen; mit gewissen Einschränkungen aber sind als charakteristisch zu betrachten die Fällbarkeit durch tierische Haut, Lösungen von Leim, Eiweiss und Eisenoxydsalzen, sowie die durch letztere bewirkten und mit ihnen verbundenen Färbungen. Die zahl-

reichen für Gerbstoff geltenden Fällungsmittel (Säuren, Salze, Alkaloide usw.) sind keine spezifischen Reagentien.

Es dürfte aus diesem Grunde die bisher einwandfreieste Methode der Gerbstoffbestimmung die auf der Ausfällbarkeit durch tierische Haut basierte sogenannte Hammersche Methode sein, die allerdings im allgemeinen nur für gerbstoffreiche und an sonstigen (Extraktiv-)Stoffen arme Lösungen angewendet wird.

Über die neue Formalinmethode, die natürlich erst nachgeprüft werden muss, habe ich kein Urteil.

Was die Frage der Konstitution der Gerbstofie anbetrifft, so ist sie trotz zahlreicher Arbeiten auf diesem Gebiete bis heutigen Tages noch eine offene. Seinen Grund hat das darin, dass ihre Reindarstellung — die vollkommene Trennung von „Nichtgerbstoffen" sowie von aus Gerbstoffen stammenden Übergangs- und Zwischenprodukten — bisher nicht gelungen ist.

Am meisten aufgeklärt ist die Konstitution des Tannins, das zweifellos in engem genetischen Zusammenhange mit der Gallussäure steht; ob es aber ausschliesslich „Digallussäureester" oder eine Kombination des letzteren mit Glykosiden oder noch anderen Körpern ist, darüber sind die Ansichten geteilt. Wesentlich unklarer ist die Auffassung von der Konstitution der übrigen Gerbstoffe, doch dürften sie wohl alle, einschliesslich des Tannins, in die Klasse der Phenole zu zählen sein.

Dass es mindestens zwei Gruppen von Gerbstoffen (nach Wagner pathologische und physiologische) gibt, beweisen unzweideutig folgende Reaktionen: Die eine Gruppe (die pathologischen Gerbstoffe) gibt Gallussäure und Pyrogallol (Trioxybenzol), die andere keine Gallussäure und Pyrogallol, sondern Brenzkatechin (Dioxybenzol).

Genau genommen ist demnach auch eine Diskussion über Fällbarkeit oder Nichtfällbarkeit von Gerbstoffen mit Ammonsulfat verfrüht.

Der springende Punkt der Glücksmannschen Polemik rief in mir, wie schon eingangs erwähnt, die Erinnerung an Gerbstoffuntersuchungen wach, die ich vor einer Reihe von Jahren ausgeführt, aber nicht publiziert hatte, einerseits, weil sie einen streng wissenschaftlichen Charakter nicht hatten, andererseits, weil ich nach dem Studium der einschlägigen Literatur zu der Erkenntnis gekommen war, dass die Materie zu schwierig zu bearbeiten sei, um schnell bewältigt werden zu können, weswegen ich die Arbeiten nicht weiter fortsetzte.

Angesichts der hier berührten Kontroverse aber schien es mir durchaus am Platze, meine damals gemachten Beobachtungen mit-

zuteilen, weil sie mit der Frage der Fällbarkeit der Gerbstoffe sowie der ihnen sehr nahe stehenden Derivate durch Ammonsalze (ich verwendete damals Ammonchlorid) in engem Zusammenhange stehen.

Was die für diese Betrachtungen in Frage kommenden, aus Gerbstoffen stammenden Übergangs- und Zwischenprodukte anlangt, so ist es von Wichtigkeit, vorerst an einiges Bekanntes zu erinnern. Man unterscheidet wasserlösliche und -unlösliche bzw. -schwerlösliche Gerbstoffe. Charakteristisch ist, dass letztere auch in der Gerbereitechnik als wirkliche Gerbstoffe betrachtet werden. Besonders erwähnenswert ist ferner der Eichenrindengerbstoff, der, wie Böttinger seinerzeit zeigte, beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung (Oxydation durch den Luftsauerstoff) sowie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in eine wasserunlösliche Modifikation, in „Phlobaphen“, übergeführt wird. Es ist dies offenbar eine Art Anhydrid. Nicht alle Gerbstoffe verhalten sich in dieser Richtung gleich, so z. B. nicht das Tannin.

Weitere durch Oxydation gebildete Spaltungsprodukte, wie Oxalsäure, Trioxyglutarsäure, Trioxybuttersäure, Galsäure, wie sie Böttinger (Liebigs Annalen 1890, S. 257 und 259) fand, können hier nicht in Frage kommen, da diese nur durch sehr energische Oxydationsmittel erzeugt werden.

Wie leicht übrigens Gerbstoff oxydiert wird, weiss jeder, der Gerbstoffbestimmungen nach der Schröder-Loewenthalschen Methode ausgeführt hat: Die Oxydation mittels Kaliumpermanganatlösung vollzieht sich bekanntlich fast momentan in der Kälte (Zimmertemperatur).

Von Interesse dürfte auch der Hinweis auf das verschiedene Verhalten der Gerbstoffe gegen Bromlösung sein: Die Rindengerbstoffe werden durch Brom gefällt, während die Galläpfelgerbsäure und die diesen verwandten Gerbstoffe (so die aus den Sumacharten, Knoppern, den Dividivi usw.) keine Fällung geben.

Ich habe nun speziell Beobachtungen in der Richtung gemacht, dass Tannin durch gewisse Reagenzien sowie durch bestimmte Temperatureinwirkungen Veränderungen erleidet, die für die uns hier beschäftigende Polemik von Interesse sind. Während nämlich das Galläpfeltannin durch Ammonsulfat nicht gefällt wird, werden es gewisse aus denselben gebildete Umsetzungsprodukte.

Ich isolierte seinerzeit aus Tinte durch Extraktion mittels Essigäther Galläpfelgerbsäure (die bekanntlich immer Gallussäure beigemischt enthält) und brachte sie nach geeigneter Entfernung des Essigäthers und Trocknen bei 140° C. zur Wägung. Da der so getrocknete Gerbstoff sich in Wasser (auch nach dem Erwärmen) nicht klar löste, tauchte der Verdacht auf, dass vielleicht nicht

reine Galläpfelgerbsäure bei der Fabrikation der Tinte verwendet worden resp. andere minderwertige Gerbstoffe zugesetzt worden seien. Da eine Isolierung der Ausscheidungen durch Filtration nicht möglich war, so wurde der Versuch gemacht, durch Salmiak die Ausscheidung zu bewirken, was auch gelang. Der modifizierte Gerbstoff fiel aus, die Lösung wurde klar, liess sich filtrieren und durch Salmiaklösung auswaschen. Es wurde nun wieder aus dieser Lösung (dem Filtrat) durch Essigäther der Gerbstoff ausgeschüttelt und zur Wägung gebracht, dieselbe Operation mehrmals wiederholt. Jedesmal wurden Ausscheidungen konstatiert. Bis zu einem Punkt, wo Ausscheidungen nicht mehr stattfinden, ist nie untersucht worden, weil ein Ende nicht abzusehen war. Ich habe eine ganze Anzahl von Tintenproben einer Firma auf diese Weise untersucht. Ich greife von den erhaltenen Zahlen nur einige charakteristische heraus. Wegen des steten Gehaltes des Tannins an Gallussäure wurden ausserdem besondere Versuche mit reiner Gerbsäure und mit Gallussäure für sich gemacht.

## Galläpfelgerbsäure aus Tinte (aus je 10 ccm).

### Tinte I.

| | | |
|---|---|---|
| Die 1. Ausschüttelung ergab . . . | 0,5681 *g* | i. S. 0,1925 *g* = rund 34 pCt. sind durch Ammonchlorid fällbar geworden. |
| „ 2. „ „ . . . | 0,5431 „ | |
| „ 3. „ „ . . . | 0,4966 „ | |
| „ 4. „ „ . . . | 0,4586 „ | |
| „ 5. „ „ . . . | 0,4331 „ | |
| „ 6. „ „ . . . | 0,3991 „ | |
| „ 7. „ „ . . . | 0,3756 „ | |

### Tinte II.

| | | |
|---|---|---|
| Die 1. Ausschüttelung ergab . . . | 0,5985 *g* | i. S. 0,1517 *g* = rund 25 pCt. |
| „ 2. „ „ . . . | 0,5145 „ | |
| „ 3. „ „ . . . | 0,4743 „ | |
| „ 4. „ „ . . . | 0,4468 „ | |

### Tinte III.

| | | |
|---|---|---|
| Die 1. Ausschüttelung ergab . . . | 0,3775 *g* | i. S. 0,1745 *g* = rund 46 pCt. |
| „ 2. „ „ . . . | 0,2655 „ | |
| „ 3. „ „ . . . | 0,2425 „ | |
| „ 4. „ „ . . . | 0,2265 „ | |
| „ 5. „ „ . . . | 0,2150 „ | |
| „ 6. „ „ . . . | 0,2030 „ | |

Reine Gerbsäure
(Tannin, käuflich) I.

| | | |
|---|---|---|
| Die 1. Ausschüttelung ergab . . . | 0,3015 g | i. S. 0,0825 g = rund 27 pCt. sind durch Ammonchlorid fällbar geworden. |
| „ 2. „ „ . . . | 0,2690 „ | |
| „ 3. „ „ . . . | 0,2430 „ | |
| „ 4. „ „ . . . | 0,2190 „ | |

Reine Gerbsäure
(Tannin, käuflich) II.

| | | |
|---|---|---|
| Die 1. Ausschüttelung ergab . . . | 0,4332 g | i. S. 0,0867 g = rund 20 pCt. |
| „ 2. „ „ . . . | 0,3465 „ | |

Gallussäure in gleicher Weise behandelt gibt keine Fällung

Was die Einwirkung von Metallsalzen in Verbindung mit Salzsäure betrifft, so handelt es sich hier um Eisensalze, wie sie bekanntlich in der Tinte enthalten sind. Dass diese stark oxydierend auf den Gerbstoff einwirken, darf daraus geschlossen werden, dass der aus der Tinte extrahierte Gerbstoff wesentlich grössere Mengen an durch Ammonsulfat fällbaren Substanzen liefert als der direkt verwendete. Welcher Art die so erhaltenen Körper waren, ist nicht festgestellt worden; sie hatten einen harzartigen Charakter und waren nicht Gallussäure.

Diese meine Beobachtungen glaubte ich Ihnen nicht vorenthalten zu sollen, da sie geeignet sind, die Fällbarkeit von durch Agenzien und Temperatureinflüssen modifizierten Gerbstoffen durch Ammonsulfat (überhaupt durch Ammonsalze) zu beweisen. Dass infolge der leichten Veränderlichkeit der Gerbstoffe auch bei der Herstellung narkotischer Extrakte durch Ammonsulfat fällbare Modifikationen der Gerbstoffe entstehen können, ist mir sehr wahrscheinlich. Ob der aus Belladonnaextrakt durch Ammonsulfat aussalzbare Gerbstoff als ein modifizierter Gerbstoff anzusprechen sein wird, müssen weitere Versuche lehren.

Die Prüfung von fünf Proben Gerbstoffextrakten, und zwar aus Sumach, Myrobalanen, Knoppern, Dividivi, Eichenrinde, die ich mir jetzt von E. Merck schicken liess, ergaben mit Ammonsulfat keine nennenswerten Fällungen. Einer Reindarstellung der bezüglichen Gerbstoffe konnte ich leider jetzt nicht näher treten.

Eine wirkliche Klärung aller einschlägigen Fragen ist natürlich erst zu erwarten, wenn es gelungen sein wird, die Gerbstoffe rein darzustellen und mit der synthetischen Sicherstellung der Konstitution den Begriff Gerbstoff zu fixieren.

## 544. Friedrich Eschbaum-Berlin: Kritik der amtlichen Prüfungsmethoden der Spirituspräparate.

Vorgetragen in der Sitzung am 9. November 1905 vom Verfasser.

Das Königliche Ministerium für geistliche, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten hat durch Erlass vom 20. Juni d. J. zwei Methoden zum Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten vorgeschrieben, von denen diejenige, die sich auf den Nachweis von Aceton, einem integrierenden Bestandteil des denaturierten Weingeistes, gründet, in den Vordergrund gerückt ist. Die zweite, welche auf dem Nachweis des Methylalkohols, einem weiteren Bestandteil des denaturierten Spiritus, fusst, kommt bloss als Kontrollprobe für die erstere in Betracht. In Wirklichkeit beschäftigen sich auch die unzähligen Mitteilungen, die seit dem Bekanntwerden der ministeriellen Verfügung die Spalten unserer Fachblätter füllen, fast ausschliesslich mit der ersteren. Die Mängel, die ihr anhaften sollten, haben sich als nichtig erwiesen. Ich will auf diese Kritiken und Fragen, die durch die Fachpresse zur Genüge erörtert sind, nicht näher eingehen. Das, was nun endgültig feststeht, ist mir bereits bei meiner ersten Publikation über diesen Gegenstand bekannt gewesen. Auch der Herr Dezernent für das Apothekenwesen im Kultusministerium war, als ich ihm Mitteilung davon machen wollte, bereits durch eigene experimentelle Versuche über die strittigen Punkte unterrichtet.

Das gelegentliche Auftreten einer Grünfärbung als Reaktionsprodukt der Einwirkung der Nitroprussidprobe auf Senfspiritus kann nicht wundernehmen, denn in der Harnanalyse beobachtet man bisweilen die gleiche Erscheinung; nämlich nach kürzerer oder längerer Einwirkung der Legalschen Probe eine Grün- bis Blaufärbung bei Abwesenheit von Aceton.

Bei einem einzigen Präparat soll die Probe noch versagen: beim Ameisenspiritus nämlich, wie J. Gadamer[1]) in einer grösseren, durchaus beachtenswerten Arbeit bewiesen zu haben glaubt. Dies wird denn auch von den Gegnern der Probe als wunder Punkt der gegenteiligen Begründung benützt. Ich werde ihnen den Nachweis führen, dass auch der mit denaturiertem Branntwein bereitete Ameisenspiritus die Probe einwandfrei gibt, wie dies auch J. Ziegler[2]) in einem kleinen Aufsatz in der Apotheker-Zeitung hervorhebt.

1) Festschr. z. 34. Hauptvers. d. D. A. V. Apoth.-Ztg. 1905 Nr. 80.
2) Apoth.-Ztg. 1905 Nr. 81 und Nr. 77.

So einfach die von mir angegebene Methode auch ist, in einem kleinen Fraktionierkolben einige Kubikzentimeter des zu untersuchenden Präparates abzudestillieren und in dem Destillat die Nitroprussidreaktion anzustellen[1]), so hätte ich doch lieber gesehen, das Königliche Ministerium hätte die noch einfachere: die Nitroprussidprobe mit dem Spirituspräparat direkt anzustellen, vorgezogen, denn diese einfachste Probe ist ebenso sicher, wie die erstere und in zwei Minuten einschliesslich aller Manipulationen erledigt. Auch das Reichsschatzamt, das mir unterm 11. Mai 1904, kurze Zeit nach meiner ersten Veröffentlichung, mitteilte, dass meine Methode für die Reichssteuerverwaltung von Interesse sei, scheint sich dieser einfachsten Ausführung zu bedienen.

Ich gestatte mir nun an einigen Präparaten die Reaktion zu zeigen. Bei Benutzung von Kontrollproben, die mit reinem Spiritus bereitet sind, ist die Reaktion selbst bei Präparaten von dunklerer Färbung, wie bei Kantharidentinktur, Opiumtinktur, russischem Spiritus u. a., ganz einwandfrei. Will man aber auch hier den, das Bild immerhin etwas verschleierden Einfluss der Farbstoffe ausschalten, so braucht man das Präparat nur vor Anstellung der Probe zu entfärben. Bei einigen wenigen, intensiv gefärbten Präparaten, wie Katechutinktur, Ratanhiatinktur und Aloetinktur ist dies zur Anstellung der Probe unerlässlich. Ich habe bei diesen Versuchen, die ich vor kurzem in der Apotheke des Städtischen Krankenhauses Moabit anzustellen Gelegenheit hatte, in dem Bleiessig das allen Erwartungen entsprechende Entfärbungsmittel gefunden:

> Man verdünnt die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem bis zwei Teilen Wasser, setzt einen Überschuss von Bleiessig zu, filtriert — das Filtrat muss farblos sein, sonst ist zu wenig Bleiessig verwendet — und setzt zu dem Filtrat Lauge und, unbekümmert um den entstandenen Niederschlag, Nitroprussidnatriumlösung und schliesslich das dritte Reagens, den Eisessig. Der letztere Zusatz bewirkt eine Lösung des eventuell durch die Lauge ausgefällten Bleihydrats, und die violette Farbe tritt auffällig und einwandfrei in die Erscheinung.

Sie sehen daraus, dass man durch die einfachere Filtration die umständlichere Destillation ersetzen kann, ohne das Resultat der Probe auch nur im geringsten zu beeinträchtigen.

Von besonderer Bedeutung ist diese neue Modifikation der Methode für schwefelhaltige Flüssigkeiten, wie Senfspiritus und Löffelkrautspiritus. Durch den Bleiessig wird der Schwefel, soweit er störend für die Reaktion in Betracht kommen kann, gebunden,

1) Diese Berichte 1904 Heft 3.

und in dem Filtrat eines Präparates, das mit altem, ganz dunkelgelb gewordenen Senföl bereitet ist, welches nach Ernst Schmidt und Rudolf Gaze[1]) die Reaktion erheblich stört, und in einem mit künstlichem Senföl bereiteten Spiritus werden die störenden Einflüsse vollständig beseitigt.

> Man versetzt den zu untersuchenden Senfspiritus mit einem Überschuss von Natronlauge und Bleiessig und erhitzt in der Weise zum Sieden, dass man das Reagensglas mit dem Daumen verschliesst, um ein Herausschleudern der Flüssigkeit und das Verdampfen leicht siedender Bestandteile zu verhindern. Die durch das abgeschiedene Bleisulfid glänzend schwarze Flüssigkeit, wird ohne den Daumen zu lüften, durch darüber laufendes kaltes Wasser gekühlt und filtriert. Das Filtrat, welches farblos sein muss, wird mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt und Eisessig hinzugefügt.

Bei dem mit denaturiertem Spiritus hergestellten Senfspiritus erhält man die Acetonreaktion rein, während bei einem vorschriftsmässigen Präparat kaum eine Färbung wahrzunehmen ist. Für die schwefelhaltigen Flüssigkeiten, Senf- und Löffelkrautspiritus, ist diese Behandlung mit Bleiessig unbedingtes Erfordernis, da sich ohne diese die Destillation kaum umgehen lässt.

Es ist zwar durch die Untersuchung von Ed. Lücker[2]) und Franz Barth[3]) festgestellt, dass man Senfspiritus mit derselben Sicherheit wie alle übrigen Präparate mittels der Reaktion prüfen kann, aber der von C. Leuken[4]) zuerst dagegen erhobene Einwand ist immerhin der Berücksichtigung wert, denn es werden die in das Destillat übergegangenen kleinen Mengen Senföl durch die Lauge zersetzt und geben mit dem Nitroprussidsalz die Schwefelwasserstoffreaktion. Lücker ist auf dem rechten Weg gewesen, diesen störenden Einfluss auszuschalten. Die Anwendung von Quecksilbersalz ohne gleichzeitige Einwirkung von Alkali führt aber zu keinem guten Resultat, und die Reaktion mit Bleiessig verläuft glatter und schneller.

Wie zu erwarten war, wird auch der die Reaktion störende Einfluss durch direkt zugesetzte Salze des Schwefelwasserstoffes durch diese Behandlung vollständig ausgeschaltet.

Es bleibt nur noch der Spiritus coeruleus übrig, der auf diese Weise nicht entfärbt werden kann, bei dem man aber die Reaktion

1) Arch. der Pharm. 1905 Heft 7.
2) Apoth.-Ztg. 1905 Nr. 72.
3) Ebenda 1905 Nr. 75.
4) Ebenda 1905 Nr. 62.

mit Zuhilfenahme eines Testpräparates direkt, ohne zu destillieren anstellen kann.

Bei Jodtinktur wird, um die Jodoformbildung auszuschalten, zunächst das Jod durch Zusatz von gepulvertem Natriumthiosulfat gebunden und die Reaktion mit der nun farblosen Tinktur angestellt.

Wir haben somit, wenn man von Spiritus coeruleus und Tinctura Jodi absieht, eine einheitliche, für sämtliche Spirituspräparate passende Methode, die sich durch ihre Einfachheit und leichte Ausführbarkeit vorteilhaft von der bis jetzt geübten abhebt.

Als letztes möchte ich Ihnen die Probe mit Ameisenspiritus zeigen. Diese gelingt glatt, wenn man nur den Zusatz der Nitroprussidlösung nicht zu knapp bemisst. Wird nun die Probe mit einer Nitroprussidlösung von etwas geringerer Konzentration, als die amtliche Anweisung vorschreibt, vorgenommen, so erhält man tatsächlich, wie Sie sehen, bloss eine leichtere Rotfärbung, wie sie Gadamer beschrieben hat. Übersättigt man nun die Flüssigkeit, in der die Reaktion undeutlich aufgetreten ist, mit Lauge, setzt alsdann eine grössere Menge Nitroprussid hinzu, so tritt, wie Sie sehen, eine starke Rotfärbung auf, die auf den weiteren Zusatz von Eisessig in Violett übergeht, gerade so, wie bei allen übrigen Präparaten. Es ist geradezu merkwürdig, dass ein so gründlicher und bedeutender Forscher, wie Professor Gadamer, nicht darauf gekommen ist, die Probe mit einer stärkeren Nitroprussidlösung anstellen zu lassen. Wir sehen aber daraus, dass man mit dem Zusatz dieser Substanz nicht so sparsam sein darf, und statt der $2^1/_2$ proz. Lösung, wie sie die amtliche Anweisung vorschreibt, würde ich eine gesättigte Lösung, von der mehrere Tropfen zu der Reaktion verwendet werden müssen, vorschlagen. Die Lösung des Nitroprussidnatriums ist übrigens nicht so zersetzlich, wie allgemein angenommen wird. Es schleppt sich von Lehrbuch zu Lehrbuch fort, dass die Lösung wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit vor dem jedesmaligen Gebrauch frisch bereitet werden müsse. Nach meinen Erfahrungen hält sie sich vier bis sechs Wochen und das Kriterium der Brauchbarkeit ist lediglich die Färbung. Solange sie die rote Farbe bewahrt, ist sie zu allen Reaktionen brauchbar, wenn sie verblasst ist, ist sie unbrauchbar geworden.

Bei den Versuchen mit russischem Spiritus ist übrigens eine Neutralisation mit Schwefelsäure nicht erforderlich, denn das Ammoniak hindert die Reaktion nicht, und wenn es sie hinderte, würde durch das Neutralisieren auch nichts bezweckt, weil das auf diese Weise gebundene Ammoniak durch den darauf folgenden Zusatz von Lauge wieder frei gemacht wird.

Gegen die offizielle Aufnahme der zweiten Methode, die dem

direkten Nachweis von Methylalkohol in den Spirituspräparaten dient, habe ich nichts einzuwenden. Die Morphinschwefelsäureprobe, von Fendler und Mannich ausgearbeitet, ist, wie ich mich überzeugt habe, als Kontrollprobe recht brauchbar. Ich für meinen Teil komme aber mit der Nitroprussidprobe aus und mein grundsätzlicher Standpunkt ist:

möglichst nur eine einzige Methode für den Nachweis einer Substanz zu geben.

Von wie grosser Bedeutung dies ist, habe ich so recht in den von mir früher abgehaltenen Kursen über klinische Chemie zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Hierbei habe ich mich auf das Minimum von Reaktionen beschränkt, diese aber so lange üben lassen, bis jeder Hörer eine absolute Sicherheit in ihrer Ausführung und Beurteilung erlangt hatte. Nur zu häufig habe ich bemerken können, dass, wenn einem Praktikanten eine Reaktion nicht gelingen wollte, die ganze Reihe der zum gleichen Zweck angestellten anderen Proben ihm ebenfalls den Schabernack des Nichtgelingens spielten. Auch für ein künftiges deutsches Arzneibuch möchte ich möglichst wenige und möglichst einfache Untersuchungsmethoden vorschlagen.

Wenn ich noch mit wenigen Worten auf die Spirituspräparate zurückkomme, so kann ich die scharfen Massnahmen des Herrn Ministers, wonach die bei Apothekenrevisionen als holzgeisthaltig befundenen Präparate aus dem Arzneiverkehr sofort auszuschliessen sind und den Hinweis auf das Strafbare, solche Präparate zu führen, nur gutheissen. Ich habe schon im Jahre 1904 an dieser Stelle auf die Gefahren hingewiesen, die den Patienten auch bei bloss äusserlicher Anwendung von holzgeisthaltigen Präparaten erwachsen können. Der Holzgeist wird wesentlich leichter von der Haut resorbiert, als der Äthylalkohol, und die Wirkung der Methylgruppe, die den Holzgeist charakterisiert, ist eine der Äthylgruppe ganz fremdartige, wie wir von anderen Präparaten, in denen man nach Möglichkeit den Methylrest durch den des Äthyls zu ersetzen sucht, zur Genüge wissen. Der Beschluss der Breslauer Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins, wonach denaturierter Spiritus ganz aus der Apotheke auszuschliessen ist, muss als begründet anerkannt werden. Den wenigen Stimmen, die sich zugunsten der Fabrikation und der Anwendung von denaturiertem Spiritus in der Tierheilkunde geltend gemacht haben, kann keine Bedeutung beigelegt werden. Für die Tierheilkunde sollte auch der holzgeisthaltige Alkohol in keiner Weise zulässig sein, weil sich ein Unterschied zwischen Heilmitteln für Menschen gegenüber denen für Tiere überhaupt nicht rechtfertigen lässt. Solange mir die Apotheke

der Tierärztlichen Hochschule unterstellt war, habe ich nur Präparate von dem Reinheitsgrade des Arzneibuches zugelassen. Und, was die Fabrikation betrifft, so hat man in Deutschland nicht einmal nötig, holzgeistigen Alkohol zu verwenden. Die Steuerbehörde denaturiert für die verschiedenen Fabrikationszweige den Alkohol, wie aus der amtlichen Branntweinsteuer-Befreiungsordnung ersichtlich ist, ganz zweckmässig, z. B. für die Jodoformbereitung mit Jodoform. Zur Denaturierung des Brennspiritus wird sie sich allerdings wohl stets des rohen Acetons und des rohen Holzgeistes bedienen, denn diese beiden Stoffe sind die einzigen, die sich nicht, im Gegensatz zu allen anderen Denaturiermitteln, auf eine relativ einfache Art aus dem Alkohol entfernen lassen, und darum wird auch stets der Acetonnachweis für die Beurteilung des Spiritus und seiner Präparate von Bedeutung bleiben.

Der Zweck dieser Mitteilung ist lediglich, die Fachgenossen auf die einfachere Reaktion, die Nitroprussidprobe, direkt mit dem ganzen Präparat anzustellen, hinzulenken, um für eine demnächst erscheinende neue Ausgabe des Deutschen Arzneibuches den Boden ebnen zu helfen. Jede Vereinfachung der Prüfungsmethoden ist ein Fortschritt, denn sie bedeutet eine Arbeitsparung. Von der Arbeitsparung und der Erfindung neuer Arbeitsparmittel ist die Kulturentwicklung abhängig, weil der schaffende Mensch nur hierdurch Zeit und Kraft gewinnen und zu besserem, edlerem, künstlerischem Tun einsetzen kann.

---

## 545. Wilhelm Lenz-Berlin: Zwei kleine Arbeitsgeräte.

Vorgetragen in der Sitzung am 9. November 1905 vom Verfasser.

Mit drei Figuren.

---

### I. Ein Schmelzröhrchenhalter.

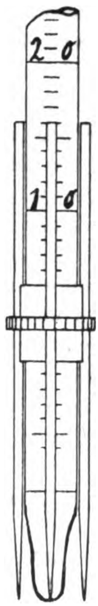
Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, vierte Ausgabe, vom Jahre 1900 lässt die Bestimmung des Schmelzpunktes in Glasröhrchen von höchstens 1 *mm* lichter Weite ausführen. „Das (beschickte) Röhrchen ist mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden und in ein etwa 30 *mm* weites Reagenzglas zu bringen, in welchem sich die zum Erwärmen dienende Schwefelsäure befindet.“ Die Art der Verbindung ist nicht vorgeschrieben. Darin folgt das Arzneibuch den berühmtesten Verfassern, z. B. Beilstein, der in seinem

Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. I S. 37/38, hierüber auch nichts sagt. Die Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie, 1. Aufl. Bd. 9 S. 123, lässt das Schmelzröhrchen mit einem Gummibande an das Thermometer befestigen. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 3. Aufl. (1901) S. 181, gibt an, dass die allgemein übliche Befestigung der Schmelzröhrchen am Thermometer mit Gummiring den Nachteil hat, dass die als Heizflüssigkeit verwendete Schwefelsäure sich leicht schwärzt. Dies wird vermieden, wenn man statt Gummi Platindraht verwendet. Um in diesem Falle einem Abrutschen des Platindrahtes vom Thermometer vorzubeugen, lässt Michael (Journ. f. prakt. Chem. N. F. **47**, 199; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **28**, 1629; Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 429) an das Thermometer bzw. den Glasschieber seines Apparates ein Glaspünktchen anschmelzen, das zum Festhalten des Drahtes dient. Am einfachsten ist es, nach Ritsert (Pharm. Ztg. 1889, S. 551; Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 432) einen Tropfen Schwefelsäure an das Schmelzröhrchen zu bringen, der dann das Haften des Röhrchens am Thermometer bewirkt. Hans Meyer (Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 1903 S. 49) klebt das Schmelzröhrchen mit Gummilösung oder ein wenig Speichel an das Thermometer. Eine Klammer zum Festhalten der Röhrchen bei Schmelzpunktbestimmungen hat Alfred Kölliker angegeben (Inauguraldissertation, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 295). Die Klammer ist von Platin, etwa 2,6 *cm* hoch und 1,5 *cm* im Durchmesser. Sie sitzt federnd am Thermometer, das Schmelzröhrchen hängt in ihrer Öse mit einem trichterförmigen Ansatz, den man leicht erhalten kann, wenn man die Röhrchen selbst auszieht; für die käuflichen glatten Schmelzröhrchen eignet sich diese Klammer nicht. Fr. Wolff (Journ. f. prakt. Chem. N. F. **57**, 547; Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 363) benützt zum Halten von Schmelzröhrchen eine kleine Vorrichtung aus vernickeltem Messing. Sie besteht aus einem mit Gewinde versehenen vertikalen Stabe mit horizontalem Träger, dessen Enden auf den Rand des Gefässes zu liegen kommen, in dem man die Bestimmung ausführen will. Zwei kleine, an dem Gewinde einzeln verstellbare Träger mit kleinen Bohrungen dienen zum Einsetzen der Schmelzpunktröhrchen. Dass diese Vorrichtung sich weder im Schwefelsäurebade noch im Rothschen Apparate verwenden lässt, ist klar. Weitere Angaben über Schmelzröhrchenbefestigungen am Thermometer habe ich in der mir zugänglichen Literatur nicht aufgefunden.

Meist wird der Schmelzpunkt durch Erhitzen des beschickten Schmelzröhrchens im Schwefelsäurebade bestimmt; genauer, aber

zeitraubender ist die Ermittelung im Luftbade des mit Schwefelsäure befüllten **Roth**schen Apparates (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. **19**, 1970). In diesem bewirkt der Gummiring, wenn er mit den stark erhitzten Wandungen in Berührung kommt, unangenehme Beschmutzungen, die mich veranlassten, den Gummiring durch eine

Fig. 1.



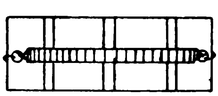


Fig. 2.
Schmelzröhrchenhalter.
Natürliche Grösse.

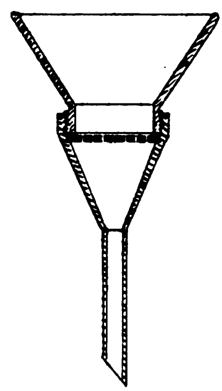


Fig. 3.
Saugtrichter mit gespanntem Filter.
$^1/_2$ natürl. Grösse.

federnde Metallspirale zu ersetzen. Die Spirale allein gibt jedoch den Röhrchen nicht die erforderliche senkrechte Führung; sie wurde daher über ein dünnes Blech von etwa 30 *mm* Länge und 10 *mm* Höhe gespannt. In dieses Blech wurden, wie aus Fig. 2 ersichtlich, 3 flache Rillen senkrecht zur Länge gedrückt und das Ganze dann zu einem offenen Ringe gebogen, der federnd über das zu benutzende Thermometer geschoben wird. Die ganze An-

ordnung ist aus Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich. Der Ring kann zusammengedrückt und erweitert, also für Thermometer verschiedener Dicke benutzt werden. Es ist dabei leicht, drei Proben auf einmal zu erhitzen, was in vielen Fällen seine besonderen Vorteile hat. Die ersten Vorrichtungen dieser Art sind vom Mechaniker des Laboratoriums für angewandte Chemie in Leipzig, Hildebrandt, aus Neusilber hergestellt und haben sich nunmehr drei Jahre lang im Gebrauche unverändert erhalten. Sie wurden nur im Rothschen Apparate benutzt. Neuerdings haben auf Anregung des Herrn Prof. Thoms die Firmen Warmbrunn, Quilitz & Co. hier und W. C. Heraeus in Hanau die kleine Vorrichtung in federndem Platin-Iridium zur Benutzung im Schwefelsäurebade angefertigt.

## II. Saugtrichter mit gespanntem Filter.

Bei meinen Arbeiten über das Podophyllin waren häufig sirupdicke, harzige Benzollösungen von abgeschiedenen Kriställchen zu trennen, die dann zum Auswaschen am besten auf dem Filter mit Flüssigkeit angerührt und rasch abgesogen werden mussten. Nun gelingt es zwar, auch auf die bekannten beweglichen Siebplättchen von Porzellan ein Filter für Benzollösungen dicht und glatt anzulegen, wenn man nämlich das Papierfilter nass aufbringt, ansaugt und dann trocknet, aber ein so aufgelegtes Filter verträgt keine mechanische Behandlung. Soll eine solche stattfinden, so muss das Filter fest aufgespannt sein. Ich liess daher durch die Firma Warmbrunn Quilitz & Co. den Fig. 3 im Durchschnitt gezeichneten Trichter aus Messing anfertigen. Der untere spitze, in die Trichterröhre übergehende Teil trägt an seinem oberen Absatze innen eine rechtwinklig ausgedrehte ringförmige Vertiefung, in die eine ebene runde Siebplatte gut passt. Auf die Siebplatte wird das in Grösse der ganzen Rundung geschnittene Filter gelegt. Auf dieses kommt ein dünner Messingring, der die kreisförmige Fuge zwischen Siebplatte und der umgebenden ringförmigen Fläche deckt. Asdann wird der obere Teil, der eigentliche Trichter, mit seinem auf den unteren Teil passenden Gewinde aufgeschraubt und so das Filter festgespannt und abgedichtet. Das kleine Gerät hat sich in nunmehr fast einjährigem Gebrauche gut bewährt.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

1. **Schimmel & Co. in Miltitz:** Bericht Oktober 1905.
2. **Heinrich Haensel in Pirna:** Bericht Mai—September 1905.
3. **Minnesota Botanical Studies 1894.** Bulletin No. 9, Part II—VI.

Von Herrn Apotheker E. Wockowitz freundlichst überwiesen Nr 4—30:

4. **E. Wockowitz:** Wernigeroder Trinkwasser. 1873.
5. Pharmakopöe für das Königreich Hannover. 1861.
6. **C. F. Rammelsberg:** Grundriss der Chemie. Berlin 1873.
7. **V. Griesmayer:** Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. Augsburg 1880.
8. **W. Staas:** Preussische Apothekergesetze. 1858.
9. **H. Bering:** Kurze Anleitung zur Ausführung massanalytischer Untersuchungen. 1861.
10. **C. F. Rammelsberg:** Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse. Berlin 1860.
11. **Max Vogel:** Die Anilinfarben. Leipzig 1866.
12. **E. Zapp:** Anweisung zur Prüfung und Aufbewahrung der Arzneimittel. Köln 1863.
13. **Fr. Petri:** Leitfaden für den chemischen Unterricht. Berlin 1876.
14. **J. Vogel:** Das Mikroskop. Berlin 1879.
15. **G. C. Wittstein:** Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittellehre. Nördlingen 1878.
16. **M. Biechele:** Stöchiometrie. Eichstätt 1887.
17. **Fr. Ritter von Höhnel:** Die Mikroskopie. 1887.
18. **R. Bunsen:** Gasometrische Methode. Braunschweig 1857.
19. **Lindes:** Anleitung zur Prüfung der Arzneikörper. Magdeburg 1847.
20. **F. P. Duck:** Atomgewichte. Leipzig 1839.
21. **Fr. v. Kobell:** Tafeln zur Bestimmung der Mineralien. München 1846.
22. **H. Rose:** Handbuch der analytischen Chemie. Berlin 1838, II Bände.
23. **A. Duflos:** Die chemischen Heilmittel und Gifte. Breslau 1839.
24. **Pharmacopoea Borussica.** 5. Ausgabe. 1829.
25. **Desgleichen.** 6. Ausgabe. 1846.
26. **Desgleichen.** 7. Ausgabe. 1862.
27. **O. Berg:** Handbuch der pharmazeutischen Botanik.
28. **A. Duflos:** Handbuch der pharmaz.-chemischen Praxis. Breslau 1838.
29. **R. Fresenius:** Quantitative chemische Analyse. 2. Aufl., 1847.
30. **J. Liebig:** Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig 1846.
31. **M. Emile Perrot:** Recherches microchimiques sur quelques glycosides et quelques tanins végétaux par Albert Goris. Paris 1903. (Travaux du laboratoire de matière médicale.)
32. **Caesar & Loretz in Halle a. S.:** Geschäftsbericht September 1905.
33. **J. Block:** Über die geographische Verbreitung der Erdnuss und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel. S.-A.

# Bücherbesprechungen.

578 **Das Radium und die radioaktiven Substanzen.** Von Karl Freiherr von Papius in München. — Verlag von Gust. Schmidt, Berlin W. 10, 1905. Preis 2 Mk.

Die Entdeckung der radioaktiven Stoffe ist eine Folge der Forschungen nach dem Ursprung und der Ursache der Röntgenstrahlen. Entsprechend den Berichten über die letzteren, hat auch die Literatur über das Radium und die Becquerelstrahlen beträchtlich an Umfang zugenommen. Eine monographische Bearbeitung des Themas ist um so mehr gerechtfertigt, als das Material zusammenhanglos in verschiedenen Abhandlungen und Vorträgen niedergelegt ist, was wiederum von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt wird. Der Verfasser hat das vorhandene Material gesichtet und führt es in einer gemeinverständlichen Darstellung unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Forschung dem Leser vor. Er beginnt mit der Entdeckung der Radioaktivität, schildert die Darstellung der radioaktiven Substanzen, deren Eigenschaften und Wirkungen. Einen breiten Raum nimmt die Beschreibung des Einflusses der Becquerelstrahlen auf die photographische Platte ein, sowie ihre physiologischen Wirkungen. Die Erklärung der letzteren wird dazu beitragen, manche irrigen Auffassungen, wie sie die Tagesblätter in unberechtigter Weise aufbauschten, zu widerlegen (Helligkeitsempfindung im Auge!). — Zahlreiche Abbildungen und experimentelle Versuche erleichtern ungemein das Verständnis für die vom Verfasser behandelte Materie.

F. Goldmann-Berlin.

---

579. **Travaux du laboratoire de matière médicale de l'école supérieur de pharmacie de Paris. 1904.** Émile Perrot.

1. Dr. Chauvel, Recherches sur la famille des Oxalidacées.

Nach einer Einleitung über das Geschichtliche der Oxalidaceen, mit besonderer Berücksichtigung der Namen, berührt Verfasser die Frage über die Beweglichkeit der Oxalisblätter, spricht eine eigene Meinung aber nicht aus. Nach Erwähnung der verschiedenen Versuche, die Familie nach systematischen Merkmalen zu zergliedern, gibt er eine allgemeine anatomische und morphologische Schilderung der vegetativen und reproduktiven Organe. Sehr interessant sind seine Untersuchungen über den Sekretions- und Exkretionsapparat. Ersterer findet sich in Form von Flecken oder Streifen in den Blättern, Blumenblättern und Knollen der Gattung Oxalis. Es sind ganz unregelmässige, nicht begrenzte Intercellularräume (nach Ansicht des Verfassers), die mit einem sehr wenig reaktionsfähigen Stoff gefüllt sind. Er ist weder in Säuren noch Alkalien usw. löslich. Im Gegensatz zu anderen hält ihn Chauvel für einen amorphen Körper, der in einigen Punkten mit einem Harze Ähnlichkeit hat und eine uns noch unbekannte chemische Verbindung darstellen könnte.

An Exkretionsprodukten finden sich oxalsaures Kalium und Kalzium, in untergeordneter Menge Tannin, Zucker und Schleim. Sehr ausführlich werden hierauf die zur Verfügung stehenden Gattungen und Arten beschrieben. Dann macht er einen Versuch, ein System der Oxalidaceen aufzustellen. Von den bisherigen hat nur Reiche alle Gattungen berücksichtigt, aber die an Arten reichste Gattung Oxalis nicht weiter zergliedert. Auf dieses System sich stützend, stellt Chauvel ein neues auf, in dem er die Gattung Oxalis nach anatomischen und morphologischen Merkmalen in Gruppen teilt, die einer späteren definitiven Einteilung dienen können. Zuletzt gibt er eine Übersicht über die nützlichen Arten der Familie. Viele spielen in ihrer Heimat in der Volksmedizin eine grosse Rolle, die Industrie verwertet manche zur Herstellung von Oxalsäure; als Nahrungsmittel dienen oft Blätter und besonders die stärkereichen, grossen Knollen, die gleich unseren Kartoffeln verwendet werden.

A. Eichinger-München.

2. G. Weill, Recherches histologiques sur la famille des Hypéricacées.

Nach einer geschichtlichen Einleitung bespricht Verfasser die allgemeinen anatomischen Merkmale der Familie und die geographische Verbreitung ihrer Vertreter. Sehr eingehend wird dann der sehr interessante Sekretionsapparat der Hypericaceen geschildert. Verfasser unterscheidet vier verschiedene Typen der Sekretionsorgane: 1. Die runden oder eiförmigen Drüsen (poches), die man mit blossem Auge erkennt; sie sind beschränkt auf die Blätter. 2. Kanäle, die die ganze Pflanze durchziehen; sie finden sich im Perizykel, Bast und manchmal im Mark. 3. Verlängerte Drüsen (poches allongées), die zwischen 1. und 2. die Mitte halten; sie finden sich im Kork, besonders noch im Mark in der Nähe der Knoten. 4 Organe, die man am Stengel, an den Blättern, als schwarze Punktierung erkennen kann. Über die Entstehung dieser Organe war man geteilter Meinung. Die ersten drei Klassen hielt man für teils lysigenen, teils schizogenen Ursprungs. Verfasser betrachtet sie auf Grund eingehender Untersuchung für schizogen. Die Sekretbehälter unter Nr. 4 sind ganz anderen Ursprunges. Sie entstehen nicht durch ursprüngliches Auseinanderweichen der Sekretzellen, sondern werden durch diese selbst und ihren Inhalt gebildet. Weiter hat Weill entdeckt, dass sich die Kanäle gabeln und verzweigen, so dass ein Sekretionsnetz entsteht. Es folgt eine sehr ausführliche anatomische Schilderung der einzelnen Gattungen und Arten, insbesondere auch ihres Sekretionsapparates. Hierauf erwähnt Verfasser noch die frühere allgemeine Benutzung des Johanniskrautes als Volksheilmittel. Zuletzt stellt er Beobachtungen über die Verwandtschaft der Hypericaceen und Clusiaceen an, glaubt sie aber, im Gegensatz zu Engler, auf Grund anatomischer Merkmale nicht vereinigen zu dürfen.

A. Eichinger-München.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 38.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

# Bernhard Fischer †.

Am 27. Oktober d. Js. starb in Breslau Prof. Dr. Bernhard Fischer, in der Vollkraft seines Schaffens, im Alter von 50 Jahren dahingerafft durch ein tückisches und schmerzhaftes Leiden. Denen, welche dem Verstorbenen näher gestanden haben, kam die Kunde nicht ganz unerwartet; tief und schmerzlich ist der schwere Verlust wohl nicht nur in der gesamten deutschen Pharmazie, sondern auch ausserhalb der Grenzen unseres Vaterlandes empfunden worden.

Bernhard Fischer wurde am 27. Februar 1856 zu Hultschin in Schlesien als der Sohn des Kanzleirats Ernst Fischer geboren. Er begann die pharmazeutische Laufbahn am 1. Oktober 1872 mit seinem Eintritt in die W. Grünhagensche Apotheke zu Trebnitz bei Breslau. Nach vollendeter Lehrzeit und der Ablegung der ersten pharmazeutischen Prüfung verblieb er dortselbst noch ein halbes Jahr, bis zum 1. April 1876. Seine weitere praktische Tätigkeit absolvierte er in den Apotheken der Herren W. Bluhm-Breslau, Ludwig Leiner-Constanz i. B., Dr. H. Plaskuda-Cöln a. Rh. Er hatte das Glück, in diesen Apotheken reiche geistige Anregung zu geniessen, denn Bluhm, Leiner und Plaskuda ragten nach seinem eigenen Zeugnis als Fachleute wie als Menschen weit über den Durchschnitt hinaus. Sie verstanden es, in dem jungen Fachgenossen die Liebe zu wissenschaftlicher Betätigung zu erwecken und den fruchtbaren Acker wohl vorzubereiten.

Auf Plaskudas Rat bezog Fischer Ostern 1879 die Universität Bonn, wo er bald zu den eifrigsten und erfolgreichsten Schülern von Kékulé, Wallach, Hanstein und Clausius zählte. — Nachdem er im Herbst 1880 sein pharmazeutisches Staatsexamen mit Auszeichnung bestanden hatte, wendete er sich unter Förderung von Kékulé und Wallach vorzugsweise dem Studium der Chemie zu, indem er von Oktober 1880 bis Oktober 1881 als Hilfsassistent am chemischen Institut der Universität

Bonn tätig war und vom April 1881 bis Oktober 1882 als Privatassistent von Wallach fungierte. Diese Zeit, welche ihn in nähere Berührung mit diesen als Chemiker und als Menschen gleichbedeutenden Männern brachte, war für seinen späteren Lebensgang von der allergrössten Bedeutung. Fischer gedachte auch in späteren Jahren stets in Dankbarkeit der ihm durch Kékulé und besonders durch Wallach gewordenen Förderung, dasselbe gilt von seinen früheren Chefs, zu denen er in einem innigen Freundschaftsverhältnis stand.

Auf Grund seiner unter Wallachs Leitung entstandenen Arbeit über „Disazoverbindungen" promovierte Fischer im Sommer 1883 zu Freiburg i. B., worauf er seiner Militärpflicht als Militärpharmazeut am Garnisonlazareth zu Deutz genügte.

Sein Wunsch, nach beendetem Militärdienst wieder als Assistent in Bonn einzutreten, blieb unerfüllt, da dort zur Zeit keine Stelle frei war; so nahm er Oktober 1883 die Stelle des chemischen Assistenten am pharmakologischen Institut der Universität Berlin an, in welcher er fünf Jahre, bis zum Oktober 1888, verblieb. In dieser Stellung hatte Fischer reiche Gelegenheit, sein immenses Lehrtalent zu entwickeln und zu betätigen; im Laboratorium sowohl wie im Hörsaal entfaltete er eine ausserordentlich segensreiche Tätigkeit. Zu einer Zeit, da die Pharmazie-Studierenden in Berlin kein eigenes Heim besassen, da es keinen Lehrplan gab, der ihren speziellen Bedürfnissen Rechnung trug, zu einer Zeit, wo sie mühsam und ohne Führung ihr Wissenspensum zusammensuchen mussten, verstand es Bernhard Fischer, einen grossen Kreis von Pharmazeuten um sich zu versammeln. Zahlreiche Schüler von ihm gedenken noch heute in Dankbarkeit der anregenden und fruchtbaren Lehrtätigkeit Fischers.

Trotz seiner umfangreichen Tätigkeit im pharmakologischen Institut, gestattete es ihm seine hervorragende Arbeitskraft, vom Januar 1886 ab im Nebenamt als wissenschaftlicher Redakteur in die Leitung der „Pharmazeutischen Zeitung" einzutreten, eine Tätigkeit, die er 1893 infolge zu starker Überlastung aufzugeben gezwungen war.

Nachdem Fischer vom Oktober 1888 bis zum Frühjahr 1889 noch als Assistent von von A. W. Hofmann tätig gewesen war und im II. Quartal 1889 im Kaiserlichen Gesundheitsamt gearbeitet hatte, erhielt er den ehrenvollen Ruf als Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau, als Nachfolger des plötzlich verstorbenen Prof. Gscheidlen. Auf diesem verantwortungsvollen Posten hatte Fischer Gelegenheit, seine ganze Arbeitskraft zu betätigen. Nicht immer unter den leichtesten Verhältnissen ist es ihm

gelungen, das Breslauer Amt auf seine jetzige Höhe zu bringen, in ihm eine Zentrale für Schlesien und über dessen Grenzen hinaus zu schaffen. Nachdem das Amt, welches sich damals in den Mietsräumen eines Hauses der Grossen Feldstrasse befand, erst im Jahre 1889 durch Hinzunahme weiterer Räume vergrössert worden war, genügte es trotzdem bald den wachsenden Ansprüchen nicht mehr, so dass es im Jahre 1893 in das der Stadt Breslau gehörige Haus Burgfeld 7 verlegt werden musste, welches ursprünglich zur Aufnahme des pathologischen Institutes der Universität erbaut worden war. Diese Neueinrichtung des Amtes, seine ausserordentlich zweckmässige Unterbringung in den gegebenen Räumlichkeiten, muss als ein besonderes Verdienst Fischers betrachtet werden. Auch diese ganz bedeutende Erweiterung erwies sich noch durch das stete Anwachsen der Inanspruchnahme des Amtes als ungenügend, so dass demselben im Jahre 1896 ein weiteres ganzes Stockwerk des genannten Gebäudes zugewiesen werden musste.

Fischer hat es verstanden, durch seine Umsicht, seine Gewissenhaftigkeit, seinen praktischen Blick und sein auf reiche Erfahrungen gestütztes umfassendes Wissen sich das Vertrauen der städtischen und staatlichen Behörden sowohl als von Privaten im höchsten Masse zu erwerben. Als äusseres Zeichen dieses Vertrauens und als Dank für die dem Gemeinwesen geleisteten Dienste wurde ihm im Jahre 1901 der Professortitel verliehen.

Seit März 1895 gehörte Fischer der staatlichen Prüfungskommission für die Hauptprüfung der Nahrungsmittelchemiker an. Trotz seiner umfangreichen und aufreibenden amtlichen Tätigkeit hat Fischer keinen Augenblick die Fühlung mit der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie verloren, mit der ihn ein festes Band der Anhänglichkeit verknüpfte. Seine so fruchtbare literarische Tätigkeit, zu der er bei aller Arbeitslast die nötige Musse zu erübrigen wusste, ist in erster Linie der Pharmazie zugute gekommen.

Schon während seiner Berliner Zeit schrieb er das einem wahren Bedürfnisse entsprungene vorbildliche „Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten“ sowie ein „Lehrbuch der Chemie für Mediziner“. „Die neueren Arzneimittel“ sind in zahlreichen Auflagen erschienen. In Gemeinschaft mit Hager und Hartwich wurden die Kommentare zum Arzneibuch für das Deutsche Reich verfasst. In Gemeinschaft mit Böttger und später mit Ahrens gab Fischer den „Pharmazeutischen Kalender“ heraus. Ein Ereignis auf dem Büchermarkte bedeutete die in Gemeinschaft mit Hartwich bearbeitete Neuauflage von „Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis“. Eine

Unsumme von praktischen Erfahrungen und wissenschaftlichen Beobachtungen hat Fischer in den Jahresberichten des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau niedergelegt. Als Mitarbeiter war er ferner tätig an beiden Auflagen der „Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie“, am „Handwörterbuch der Pharmazie“ von Brestowski, an den Hilgerschen Forschungsberichten. Fischer war ferner Verfasser einer grossen Anzahl in den Fachblättern verstreuter wissenschaftlicher Arbeiten und Notizen sowie zahlreicher Nekrologe und Biographien in der Pharmazeutischen Zeitung, ferner der Jahresberichte über pharmazeutische Chemie für die Pharmazeutische Zeitung 1887 bis 1894. Leider gestattete die auf ihm lastende Fülle von Arbeit ihm in den letzten Jahren nicht, seiner Neigung, wissenschaftlich zu produzieren, in dem Masse zu genügen, wie er es gewünscht hätte.

Intensive Arbeit war die Signatur seines Lebens! Selbst seine kräftige Natur war der aufregenden und aufreibenden Tätigkeit auf die Dauer nicht gewachsen; seine Gesundheit war bereits seit Jahren durch das Übermass an Arbeit geschwächt. Anzusehen war es dem stattlichen, wenn auch frühzeitig gealterten Manne allerdings nicht, dass mancherlei nervöse Leiden ihn belästigten; nur im täglichen Umgange mit ihm traten diese Erscheinungen zutage, wenn es auch nicht die Art Fischers war, sich gehen zu lassen. Diese Umstände mögen mit dazu beigetragen haben, dass er der tückischen Krankheit zum Opfer fiel, die ein ungeschwächter Organismus vielleicht überwunden hätte. Gesundheitsrücksichten waren es auch, welche Fischer zwangen, zwei ehrenvolle Anerbieten abzulehnen; 1894 ging an ihn die Berufung, an Stelle von Dr. Holtz als Direktor in die Scheringsche Fabrik einzutreten, und noch in seinen letzten Lebensjahren bestand die Absicht, ihm die Leitung eines anderen grossen kommunalen Betriebes zu übertragen.

Fischer war ein Mann von hervorragenden Charaktereigenschaften; mit einem ausgeprägten Willen und grosser Energie verband er ein liebenswürdiges persönliches Wesen, doch war es nicht seine Art, die Sprache zu benutzen, um seine Gedanken zu verbergen. Offen und gerade wie er selbst war, erwartete er diese Eigenschaften auch von seiner Umgebung. Wenn ihm seine Geradheit auch manchen Widersacher eintrug, so darf ich doch wohl sagen, dass er den allergrössten Teil derer zu seinen aufrichtigsten Freunden rechnen durfte, welche den Vorzug hatten, mit ihm in nähere Berührung zu treten. Eine hervorstechende Charaktereigenschaft war seine Uneigennützigkeit.

Fischer ist unverheiratet geblieben. Seit vielen Jahren lebte

er gemeinsam mit seiner Schwester Hedwig. Das Zusammenleben dieser beiden Geschwister war ein selten harmonisches. Die Schwester wusste dem Bruder ein Heim zu bereiten, wie es selten einem Junggesellen beschieden sein dürfte. Sie ging in seinen geistigen Interessen und in der Sorge für sein Wohlergehen auf und fand trotz ihres anstrengenden Berufes als Lehrerin Zeit, ihm eine getreue Gehilfin und Mitarbeiterin bei seiner literarischen Tätigkeit zu sein. Während seines schweren Leidens war sie ihm eine aufopfernde Pflegerin. Die Stunden, welche ich im Hause dieser vortrefflichen Menschen in gemeinsamer Arbeit sowohl als in harmloser, heiterer Geselligkeit verbringen durfte, werden mir unvergesslich sein. Es war ein gastliches Haus, und erst derjenige kannte den Verstorbenen, welcher ihn nicht nur bei ernster Arbeit, sondern auch im Kreise froher Menschen gesehen hatte, wo er der Fröhlichsten einer war. Keinerlei geistige Interessen waren ihm fremd!

Fischers grösste Freude war es, von seinem reichen Wissen mitteilen zu dürfen. Er war der geborene akademische Lehrer und betätigte sein Lehrtalent, wo sich ihm die Gelegenheit bot. Stundenlang konnte er seine Tätigkeit im Laboratorium unterbrechen, um das Wissen seiner jüngeren Fachgenossen an der Hand interessanter Fälle zu bereichern. Gern hielt er jeden gemeinverständlichen Vortrag, um den er angegangen wurde. Schon während seiner Berliner Tätigkeit war der unwiderstehliche Drang für die akademische Karriere in ihm vorhanden. Leider war, wie er mir noch vor zwei Jahren mit Bedauern schrieb, die damalige Zeit nicht dazu angetan, diesen Drang zu fördern. Auch in späteren Jahren hatte Fischer diesen seinen Lieblingsgedanken noch nicht aufgegeben. Als Ziel seines Lebens schwebte es ihm vor, sich nach der Aufgabe seiner Breslauer Tätigkeit noch zu habilitieren. Ein bescheidenes Vermögen, die Frucht seines Fleisses, hätte ihm dieses Ziel ermöglicht. Leider sollte der allzufrühe Tod diese Absicht eines Mannes, dessen Leben voll und ganz der Arbeit geweiht war, durchkreuzen.

G. Fendler.

# Carl Schacht †.

An einem trüben Herbsttag dieses Jahres haben wir von ihm Abschied genommen. Den 10. November war's, als hoch oben im Norden Berlins, auf dem alten Dorotheenstädtischen Friedhof in der Liesenstrasse, eine zahlreiche Trauerversammlung sich anschickte, ihn zu seiner letzten Ruhestätte zu begleiten.

Nach langem schweren Leiden ist Carl Schacht in fast vollendetem 70. Lebensjahre am 6. November 1905 gestorben. So berichtete die Todesanzeige, welche seine Freunde nicht unvorbereitet traf. Aber sie empfanden dennoch Schmerz bei dem Gedanken, den um die praktische wie wissenschaftliche Pharmazie hochverdienten Mann nun nicht mehr unter den Lebenden zu wissen. Die Fachzeitungen hatten ganz Recht, wenn sie übereinstimmend erklärten, es sei mit Schacht ein Stück Geschichte deutscher Pharmazie zu Grabe getragen worden. Den denkenden und fühlenden Menschen ergreift noch jederzeit der Abschluss eines Menschenlebens, das seine Zeit verstanden und wohlausgenutzt hat und deshalb nicht verloren ist, nicht verloren für die Nachwelt, die in dem Lebensbuche eines dahingeschiedenen, nicht alltäglichen Mannes zu lesen versteht.

Schacht gehörte zu den glücklichen und bevorzugten Naturen, denen ein gesicherter materieller Besitz die freie Entfaltung ihrer Persönlichkeit gestattet. Nicht rechts noch links hatte er nötig zu blicken, nicht zu überlegen, ob er mit einem freien Wort auch anstossen würde. Man muss gestehen, dass Schacht von dieser ihm zugefallenen Freiheit recht ausgiebigen Gebrauch gemacht hat. Und doch, der Mann, welcher in seiner Offenheit und rücksichtslosen Meinungsäusserung zarter besaitete Gemüter wohl verletzen konnte und ängstliche Naturen zum Rückzug und zum Stillschweigen zwang, dieser Mann besass ein fühlendes Herz in seiner Brust, und sein Charakter war von der vornehmsten Gesinnung getragen. Obenan stand bei ihm das Gefühl für die Ehre des Berufes, dem

er angehörte. Wenngleich er in den letzten Jahren manche pessimistischen Anwandlungen hinsichtlich der Fortentwicklung der Pharmazie hatte und seinen Freunden gegenüber äusserte, so wussten doch diese ganz genau und fühlten es immer von neuem wieder heraus, dass Schacht einen Idealismus mit sich herumtrug, der aus jeder geistigen Regung in unserem Fache neuen Mut und neue Hoffnung schöpfte. Für die wissenschaftlichen Bestrebungen der Pharmazie zeigte er bis in die letzten Jahre seines Lebens volles Interesse und Verständnis. In dem ersten Jahrzehnt des Bestehens der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft war er ein regelmässiger Besucher der Versammlungen, zeichnete die Gesellschaft durch mehrere Vorträge aus und griff des öfteren in die Diskussionen ein. Seitdem er sich jedoch aus seinem Apothekengeschäft mehr und mehr zurückgezogen hatte und auch körperliche Leiden ihm eine grössere Schonung auferlegten, erschien er leider seltener in unserem Kreise. Als der Unterzeichnete vor einem Jahrzehnt als Privatdozent an der Berliner Universität mit pharmazeutisch-chemischen Vorlesungen begann, durfte er den damals 60jährigen Mann als einen seiner fleissigsten und aufmerksamsten Hörer begrüssen. Den während mehrerer Semester fortgesetzten Vorlesungen über neuere Arzneimittel wohnte Schacht regelmässig bei, und sein Kollegheft füllte sich mit Aufzeichnungen, die er später in persönlichem Verkehr und nach Rücksprache mit dem Unterzeichneten noch auf das sorgfältigste ergänzte.

Schacht war und blieb ein treuer Anhänger jener Richtung, welche dafür kämpft, dass bei aller Anerkennung der Notwendigkeit, die merkantilen Interessen der Pharmazie zu wahren, das Fundament dieser dennoch ein wissenschaftliches sein und bleiben muss.

Die Frage nach der Hauptbedeutung Schachts für die Pharmazie wird je nach dem Standpunkte des Fragenden verschieden beantwortet werden können. Aber es liegt schon darin ein Beweis für Schachts Bedeutung und Vielseitigkeit, dass er sich nicht nur auf einem, dem gewerblichen, sondern auch auf wissenschaftlichem Gebiete hervorgetan und für beide Betätigungsarten Anerkennung bei seinen Fachgenossen gefunden hat.

Carl Schacht wurde am 8. April 1836 zu Berlin als Sohn des Dr. Julius Eduard Schacht geboren, der seit dem Jahre 1832 in Berlin als Besitzer der Polnischen Apotheke ansässig war. Der junge Schacht besuchte das Kölnische Gymnasium seiner Vaterstadt, das er mit dem Zeugnis der Reife verliess, um in das Geschäft seines Vaters als Apothekerlehrling einzutreten. Nach 1856 bestandener Gehilfenprüfung war er in Apotheken in Breslau, Berlin und Heidelberg tätig und studierte gleichzeitig an den Universitäten

der drei genannten Städte. 1861 bestand Schacht die pharmazeutische Staatsprüfung und wurde im darauffolgenden Jahre auf Grund einer Dissertation über das Macisöl an der Berliner Universität zum Dr. phil. promoviert. Am 1. April 1864 übernahm Schacht die väterliche Apotheke, in welche er am 1. Oktober 1897 seinen Sohn Dr. Walter Schacht als Teilhaber aufnahm. Den französischen Feldzug machte Schacht 1870 als Feldapotheker mit und wurde durch Verleihung des Eisernen Kreuzes ausgezeichnet.

In dem Lebensbilde Schachts in der von B. Reber herausgegebenen „Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten der Gegenwart" heisst es:

„Eine umfassende wissenschaftliche Tätigkeit, neben einer mustergültigen Geschäftsführung hergehend, konnte nicht unbemerkt bleiben und hatte zur Folge, dass Schachts ungewöhnliche Arbeitskraft auch von Behörden in Anspruch genommen und von Vereinen mit Auszeichnungen gelohnt wurde. Wir sehen ihn schon 1871 zum Mitglied der Technischen Kommission für pharmazeutische Angelegenheiten beim Ministerium ernannt, im gleichen Jahre in die amtliche Pharmakopöe-Kommission berufen sowie in die Prüfungskommission für selbstdispensierende homöopathische Ärzte aufgenommen und als Ehrenmitglied der British Pharmaceutical Conference proklamiert. Im Jahre 1894 wird er Apothekenrevisor, im gleichen Jahre Mitglied der Sachverständigenkommission für einheitliche Ordnung des Apothekenwesens, 1876 Mitglied der Prüfungsbehörde für Apothekergehilfen, 1882 Ehrenmitglied der American Pharmaceutical Association, sowie der Pharmazeutischen Gesellschaft in St. Petersburg und des Allgemeinen Österreichischen Apothekervereins, 1883 Jurymitglied auf der ersten internationalen pharmazeutischen Ausstellung in Wien, 1885 Ehrenmitglied der Société royale de Pharmacie de Bruxelles, der Société de Pharmacie d'Anvers und der Union pharmaceutique de la Flandre orientale, 1887 pharmazeutischer Assessor beim Medizinalkollegium der Provinz Brandenburg und 1893 ausserordentliches Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes."

Im Jahre 1896 wurde er als einer der vier Vertreter der Apothekenbesitzer zum Mitgliede des neugeschaffenen Apothekerrates ernannt. 1900 erhielt er den Titel Medizinalrat und 1901, nachdem er auf der Stuttgarter Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins seine Wiederwahl in den Vorstand desselben mit der Begründung abgelehnt hatte, dass er sich in der nächsten Zeit von der Leitung seiner Apotheke und seinen Ämtern zurückzuziehen beabsichtige, erfolgte seine Ernennung zum Ehrenmitglied des Deutschen Apothekervereins. Aus der Technischen Kommission und

dem Apothekerrate trat er im Jahre 1901 aus; das Revisoramt und die Mitgliedschaft in der Prüfungskommission legte er 1904 nieder, während er dem Medizinalkollegium der Provinz Brandenburg bis zu seinem Tode angehörte.

Was Schacht im pharmazeutischen Vereinsleben bedeutet, und was er für die Entwicklung der praktischen Pharmazie, sowie für die Wahrnehmung der gewerblichen Interessen geleistet hat, ist in hinreichendem Masse und zum Teil in sehr anerkennender Weise von unserer pharmazeutischen Presse gewürdigt worden. Der Unterzeichnete möchte in den Berichten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, einem lediglich wissenschaftlichen Fachorgan, in chronologischer Anordnung die wissenschaftliche Arbeitsleistung Schachts an der Hand der darüber in der Literatur verstreuten Publikationen hervorheben.

**Verzeichnis und Inhaltsangabe von Schachts Publikationen.**

**1862.** Oleum Macidis. (Arch. Pharm. 162, S. 106.)

Schacht stellt die Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Körpers und eines Kohlenwasserstoffes im Macisöl fest, den er mit dem Namen Macen belegt. Das Macen liefert mit Chlorwasserstoff eine kristallisierende Verbindung; bei der Einwirkung von Brom auf Macen entstehen ein Tribrom- und ein Tetrabromderivat. Bei der mangelhaften Ausbildung der Methoden, die den Chemikern zu jener Zeit zur Verfügung standen, darf es nicht wundernehmen, dass eine eingehendere Charakteristik der von Schacht aus dem Macisöl isolierten Körper von ihm nicht bewirkt werden konnte.

**1864.** Monosulfomilchsäure. (Ann. Chem. Pharm., Bd. 129, S. 1.)

Zur Darstellung dieser Säure wird das durch Destillation eines Gemenges von milchsaurem Calcium und Phosphorpentachlorid erhaltene Produkt, bestehend aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid, nach der Zersetzung mit Wasser in der Kälte mit kohlensaurem Natrium gesättigt, dann auf je 1 Mol. verbrauchten milchsauren Salzes 1 Mol. Kaliumsulfhydrat hinzugesetzt, und nach hinreichendem Abdampfen vier bis fünf Stunden lang im Ölbade etwas über 100° erhitzt.

Schacht beschreibt die Kalium-, Blei- und Silbersalze der Monosulfomilchsäure. Durch Oxydation derselben mit Salpetersäure gewann er die schon von Buckton und Hofmann auf anderem Wege dargestellte Propionschwefelsäure. Des weiteren erhielt Schacht aus der Monosulfomilchsäure eine Monosulfodilaktinsäure.

**1866.** Morphinbestimmung im Opium. (Vortrag im akademisch-pharmazeutischen Verein in Berlin im Wintersemester 1864/65. Arch. Pharm. 175, S. 50.)

Verfasser bespricht sehr eingehend die bekanntgewordenen Methoden einer Morphinbestimmung, und beschäftigt sich dann besonders mit der Kiefferschen Methode, welche sich auf die Zersetzung des Morphins in alkalischer Lösung durch Kaliumferricyanid und auf die Messung des unzersetzt gebliebenen Kaliumferricyanids gründet. Kieffer hatte behauptet, dass sich 1 Äqu. Morphin mit 1 Äqu. Kaliumferricyanid zersetzt, und dass hierdurch ein Mass für die quantitative Bestimmung des Morphins gegeben sei. Auch fügt er hinzu, dass die Einwirkung des Kaliumferricyanids auf das Morphin augenblicklich erfolge. Schacht erwies die erste Behauptung als falsch, die zweite als richtig. Auch konnte Schacht die Angabe Kieffers, dass sich die übrigen Opiumbasen gegen Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung indifferent verhalten, nicht bestätigen.

Auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen gelangt Schacht zu dem Schluss, dass es bis jetzt nicht möglich gewesen sei, eine Methode der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium zu finden, welche sich „was Schärfe und Leichtigkeit anbetrifft, irgend einer guten quantitativen Bestimmung unorganischer Substanzen an die Seite stellen kann.“ „Auch ist es notwendig, sich je nach der Handelssorte einer anderen Methode zu bedienen.“

Schliesslich erwähnt Schacht noch Versuche, auf dialytischem Wege den Morphingehalt des Opiums zu bestimmen. Er erhielt nach fünfmal 24stündiger Dialyse in einem Dialysator von 4 Quadratzoll Grundfläche aus 2 *g* lufttrockenem Opiumpulver 0,2220 *g* oder 11,1 pCt. unreines Morphin.

**1867.** Über Chloroform. (Arch. Pharm. 182, S. 213.)

Schacht beweist in dieser Arbeit im Gegensatz zu den Arbeiten Städelers (Jahresb. I, 1867, S. 328) und Hagers (Pharm. Centralh. VII, Nr. 47 u. 49), dass auch das reinste Chloroform durch das Sonnenlicht zersetzt wird. Verfasser teilt bei dieser Gelegenheit mit, dass er die Prüfung des Chloroforms mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure für überflüssig halte, da absolut reines Chloroform, mit dieser Säure geschüttelt, letztere mit der Zeit stets färbe. „Zeigt das Chloroform den konstanten Siedepunkt von 67°, und gibt das mit demselben geschüttelte Wasser nicht die geringste Reaktion mit Silbernitratlösung, so ist das Chloroform rein.“

**1868.** Über Chloroform. (Arch. Pharm. 186, S. 50.)

Schacht geht hier auf die inzwischen erschienenen vortrefflichen Arbeiten von Biltz und Maisch ein über die Zersetzung des Chloroforms durch das Licht und ergänzt diese Arbeiten durch eigene Beobachtungen, die er an einer Reihe Handelspräparate gemacht hat. Schacht beweist u. a. in Übereinstimmung mit Biltz und Maisch, dass ein Gehalt des zur Darstellung des Chloroforms benutzten Alkohols an Fuselöl keine Einwirkung auf die Qualität des erhaltenen Chloroforms hervorbringt.

**1868. Über verschiedene Methoden der quantitativen Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser.** (Arch. Pharm. 185, S. 10.)

Es werden vergleichend geprüft die Methoden von W. Kubel (Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung), F. Schulze (Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung), Goppelsröder (Kaliumpermanganat in saurer Lösung so lange zugesetzt, bis selbst nach mehrminutenlangem Kochen die rote Farbe bestehen bleibt). Bei Anwendung der letzteren Methode konnte Schacht übereinstimmende Werte nicht erhalten und macht auf die Fehler aufmerksam, welche dieser Methode anhängen.

**1869. Über die chemische Zusammensetzung eines Harnsteins.** (Arch. Pharm. 188, S. 66.)

Es zeigte sich, dass dieser aus freier Harnsäure und harnsaurem Kalk bestand.

**1869. Über Dittmann's Restorative Powder.** (Arch. Pharm. 189, S. 17.).

Dieses von Schacht auf Veranlassung des preussischen Kultusministeriums untersuchte Geheimmittel enthielt viel Pektin, 12,5 pCt. Gerbsäure und ergab 1,82 pCt. Asche.

**1869. Über die Bestimmung des Albumins im Harn vermittelst der Méhuschen Lösung.** (Arch. Pharm. 189, S. 19.)

Die von Méhu zur Fällung des Albumins angegebene Lösung ist eine mit Essigsäure versetzte Auflösung von Karbolsäure in Alkohol. Sie besteht aus einem Teil Phenol, einem Teil Essigsäure und zwei Teilen Weingeist von 86°.

Zu 100 *ccm* Harn werden 10 *ccm* dieser Lösung zugesetzt. Das ausgeschiedene Albumin wird auf ein bei 100° C. getrocknetes Filter gebracht und gewogen.

Schacht hat sich von der der Méhuschen Methode nachgerühmten Vortrefflichkeit nicht überzeugen können, besonders nicht, „wenn die quantitative Bestimmung des Albumins in Harnen von geringem Albumingehalt stattfinden soll“

**1869. Bismutum valerianum.** (Arch. Pharm. 189, S. 193 und S. 235.)

Schacht prüft eine Anzahl aus dem Grosshandel und aus verschiedenen Apotheken bezogener Präparate auf den Wismutoxydgehalt und findet hier grosse Verschiedenheiten. Er stellt das Präparat nach verschiedenen Vorschriften her, so nach Wittstein, Duflos und anderen, und entscheidet sich schliesslich für die von Duflos angegebene Vorschrift (Apothekerbuch 1867), nach welcher es als ein kristallinisches Pulver mit 79,46 pCt. $Bi_2O_3$ Gehalt gewonnen wird. Das kristallisierte valeriansaure Wismutoxyd hält Kristallwasser hartnäckig zurück. Dieses wird erst bei 120° C. völlig ausgetrieben.

1870. **Über die Zusammensetzung des phenolsulfosauren Zinks und des phenolsulfosauren Kupfers.** (Arch. Pharm. 193, S. 29.)

1870. **Über die Zersetzbarkeit des aus Chloralhydrat bereiteten Chloroforms durch Licht und Luft.** (Arch. Pharm. 193, S. 30.)

Entgegen den Angaben Hagers weist Schacht nach, dass dieses Chloroform unter gleichen Bedingungen wie andere Chloroformsorten, dem Licht und der Luft dargeboten, zersetzt wird.

1871. **Über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden.** (Arch. Pharm. 197, S. 97.)

Schacht prüft die bis 1871 erschienenen Methoden zur Alkaloidbestimmung. Er findet auf Grund seiner Versuche, dass zur Extraktion der Chinarinde zwecks Alkaloidbestimmung sich folgendes Gemisch als zweckmässig erweist: Auf 10 *g* Rinde lässt man ein Gemisch von 2 *g* Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,12, 50 *g* Glyzerin und 100 *g* destilliertem Wasser zwölf Stunden in der Kälte einwirken. Es resultiert auf diese Weise nicht allein eine sehr schnell und klar zu filtrierende Flüssigkeit, sondern auch ein Rückstand, welcher sich in kurzer Zeit vollständig auswaschen lässt. Beim Eindampfen der gesamten Flüssigkeitsmenge bleibt diese stets klar und gibt, mit Kalihydrat und Amylalkohol behandelt, zuerst ein wenig versprechendes Gemisch, welches sich aber doch in zwei Schichten trennt und dann ohne Schwierigkeit wiederholt mit Amylalkohol behandelt werden kann.

1872. **Über Chininbestimmung.** (Arch. Pharm. 201, S. 38.)

Verfasser spricht in dieser Arbeit der Methode von P. Carles, nach welcher das Chinin als schwefelsaures Salz abgeschieden werden soll, praktischen Wert ab.

1873. **Über Eisenpräparate.** (Arch. Pharm. 202, S. 14.)

Schacht veröffentlicht in dieser Arbeit eine Methode zur quantitativen Eisenbestimmung im Ferrum carbonicum und Ferrum oxydatum saccharatum.

1873. **Über Opium.** (Arch. Pharm. 202, S. 16.)

Schacht weist darauf hin, dass im Handel nicht selten verfälschtes Opium angetroffen wird. Er hat ein solches Opium mit nur 6,83 pCt. Morphingehalt in Händen gehabt.

1874. **Über Pepsinpräparate.**

Der Unterzeichnete hat die Originalarbeit Schachts nicht auffinden können, wohl aber eine Entgegnung auf dieselbe von Hager in der Pharm. Centralh. vom 5. März 1874, Seite 73, aus welcher hervorgeht, dass sich Schacht gegen die Zufuhr von Pepsin in Form von Pepsinessenz und Pepsinwein in den Magen, weil „zweck und nutzlos“, ausgesprochen haben muss.

**1875.** Verhalten des Chloral-Chloroforms gegen Licht und Luft. Vortrag, gehalten in Bern. (Schweizer. Wochenschr. f. Pharm., XIII. Jahrg., S. 523.)

**1875.** Aethylenum chloratum. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., XIII. Jahrg., S. 357.)

Schacht findet keines der von ihm untersuchten drei Handelspräparate den Forderungen des Arzneibuches entsprechend.

**1876—1879.** In diesen Jahren hat Schacht meist kleinere Mitteilungen, vielfach in ausländischen Fachzeitungen, veröffentlicht, über Jaborandi, Senföl, Natrium- und Zinksalizylat, myronsaures Kalium, Traubenzucker, Chininsulfat, Ferrum reductum, Milchanalyse, Sirupe, Chinapräparate und Perubalsam.

**1880.** Über Chinawein. (Arch. Pharm. 217, S. 81.)

In dieser umfangreicheren Arbeit gelangt Schacht auf Grund einer grösseren Untersuchung zu einer zweckmässigen Vorschrift für die Herstellung eines Chinaweines und veröffentlicht gleichzeitig eine Methode zur Alkaloidbestimmung in demselben.

**1881.** Über die Löslichkeit des Phosphors in Alkohol. (The Pharm. Journ. and Transact., Third Ser. No. 545, p. 464.)

Schacht stellt fest, dass die Löslichkeit des Phosphors in Alkohol durch verschiedene Faktoren eine Abänderung erfahren kann; so ist auf die Löslichkeit von Einfluss, ob die Luft mehr oder weniger Zutritt hat. Schacht fand, dass sich etwa 1 Gran Phosphor in der Unze kaltem absoluten Alkohol gelöst erhalte, dass bei möglichstem Abschluss der Luft zur Lösung zwölfmal soviel Zeit erforderlich sei, wie bei ungehindertem Zutritt der Luft, dass in beiden Fällen die Lösung sauer reagiert, in ersterem $^1/_{10}$ des gelösten Phosphors, in letzterem $^1/_4$ oxydiert sei.

**1881.** Über das Verhalten der verschiedenen Benzoësäuresorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. (Arch. Pharm. 219, S. 321.)

Schacht prüft eine grössere Anzahl Handelssorten Benzoësäure und hat hierbei keine guten Erfahrungen gesammelt, so dass er sich zu dem Ausspruch veranlasst sieht:

„Aus meinen Versuchen geht hervor, dass es im Drogenverkehr leider immer mehr und mehr Geschäftsgebrauch wird, Präparate unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung zu verkaufen und feilzuhalten.“

**1881.** Über Mutterkornextrakt. (Jahresber. der Pharmazie 1881 und 1882, S. 730.)

Gemeinsam mit A. Kobligk hat Schacht Mutterkornextrakt nach sechs verschiedenen Methoden dargestellt und mit den einzelnen Präparaten physiologische Versuche anstellen lassen, die zugunsten des nach der Pharm. Germ. II hergestellten Extraktes ausfielen.

Schacht und Kobligk polemisieren dann besonders gegen Behauptungen, die in einer Bergschen Arbeit enthalten sind und erklären die Anwendung der Dialyse behufs Darstellung eines guten Extractum secal. corn. für unnötig und das Ergotinum bisdepuratum Wernichii für am leichtesten darstellbar und am besten haltbar.

1887. Über die quantitative Bestimmung des Eisens in allen gebräuchlichen Eisenpräparaten auf jodometrischem Wege. (Arch. Pharm. 225, 906.)

Verfasser beweist, dass die jodometrische Methode zur Bestimmung des Eisens für alle Eisenpräparate anwendbar ist und zufolge ihrer schnellen Ausführbarkeit empfohlen werden kann.

1887. Über die Verwendbarkeit der Magnesia usta bei der massanalytischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser. (Apoth.-Ztg. Nr. 34.)

Verfasser berichtet über eine schwefelhaltige Magnesia usta, die für Titrationszwecke sich als unbrauchbar erwies, denn diese Magnesia bewirkte, mit der Silberlösung zusammengebracht, nach kurzer Zeit einen tiefschwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

1887. Über Chinawein. (Apoth.-Ztg. Nr. 34.)

Schacht sucht den von O. Liebreich der Pharmakopöe gemachten Vorwurf zurückzuweisen, dass man bei Aufstellung der Vorschrift zu Vinum Chinae von der falschen Voraussetzung ausgegangen sei, der Chinawein müsste einen möglichst hohen Alkaloidgehalt haben, während man die wirksame Chinagerbsäure gar nicht berücksichtigt hätte, die doch als tonisierendes Amarum in erster Linie die Wirkung des Präparates bedinge.

1888. Pharmacopoea japonica. (Apoth.-Ztg. S. 222, 233, 259, 281.)

Von dieser Zeit ab beschäftigt sich Schacht vorwiegend mit der Prüfung des Perubalsams und des Chloroforms. Die letzten Arbeiten Schachts über das Chloroform wurden in den Berichten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft veröffentlicht (1892, Bd. II, S. 69 und 252; 1893, Bd. III, S. 212 und 287; 1894, Bd. IV, S. 197). Die Besucher der Sitzungen der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts werden sich noch gern der interessanten Diskussionen über das Chloroform erinnern, die sich besonders zwischen Schacht und du Bois-Reymond abspielten und sich vorzugsweise um das damals auf den Arzneimittelmarkt gebrachte und vielgerühmte Chloro-

form Pictet drehten. Auch E. Biltz, einer der besten Chloroformkenner, griff in die Debatte ein und lieferte mehrere diesen Gegenstand betreffende Arbeiten für die Berichte unserer Gesellschaft. Übereinstimmend sprachen sich Schacht und Biltz dahin aus, dass auch das reinste Chloroform, mochte es nach welcher Methode es wolle dargestellt sein, durch die Einwirkung des Tageslichtes und der atmosphärischen Luft zersetzt wird.

Über die Prüfung des Perubalsams hat sich Schacht zuletzt in der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 4. Januar 1895 (s. Berichte Bd. V, S. 58) ausgesprochen und besonders auch die von ihm befürwortete Farbreaktion (Extraktion des Perubalsams mit Petroleumbenzin, Abdampfen des Filtrates und Versetzen des Rückstandes mit roher Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38) erörtert.

Wenn im vorhergehenden auf den Inhalt der Schachtschen wissenschaftlichen Arbeiten kurz eingegangen wurde, so sollte damit gezeigt werden, dass der Dahingeschiedene, der in erster Linie praktischer Apotheker war, dennoch Zeit zu finden wusste, neben seiner Inanspruchnahme als Leiter eines grossen Geschäftes, als Apothekenrevisor, als Mitglied verschiedener pharmazeutischer und medizinischer Kommissionen, sich auch auf fachwissenschaftlichem Gebiete fortlaufend und nicht ohne Erfolg zu betätigen. Schacht erscheint uns somit als das Vorbild eines deutschen Apothekers.

Ehre seinem Andenken!

H. Thoms.

# Protokoll der 145. Sitzung

abgehalten

am Donnerstag, den 7. Dezember 1905, abends 8 Uhr, im Restaurant „Zum Heidelberger".

---

Anwesend waren 36 Mitglieder und 9 Gäste, und zwar: a) als Mitglieder die Herren: Apt, Arends, Beysen, Bermann, Budde, Dietze, Eschbaum, Feldhoff, Fendler, Finzelberg, Freund, Frömsdorf, Gilg, Goldmann, Göldner, Hermel, Kayser, Koeppen, Lefeldt, Liebaldt, Linke, Madsen, Morawski, von Oven, Pensky, Remelé, Schade, Schlockow, Schroeder, Schulze, Skubich, Thoms, M. Vogtherr, Wobbe, Wörner, Wulff; und b) als Gäste die Herren: Dahms, Doenitz, Grimm, Hohmann, Malin, Mentzel, Schmiedekampf, Schrape, Wendt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 30 Minuten unter Begrüssung der Anwesenden, insbesondere des Herrn Geh. Medizinalrat Dr. Doenitz. — Das Protokoll wird in der veröffentlichten Form genehmigt, worauf Vorsitzender die Gesellschaft zu der am 15. Dezember stattfindenden Hauptversammlung und dem sich anschliessenden Essen einladet. — 6 neue Mitglieder werden in die Gesellschaft aufgenommen. Sodann erhielt Herr Geh. Medizinalrat Dr. Doenitz das Wort zu seinem Vortrage: „Über die Zecken als Krankheitsüberträger". Der Vortrag füllte den ganzen Abend aus und wurde von zahlreichen Lichtbildern begleitet. Die Ausführungen des Herrn Redners wurden mit grossem Beifall aufgenommen. Vorsitzender dankt im Namen der Gesellschaft dem Herrn Redner und schliesst die Versammlung um 10 Uhr 20 Min.

Thoms,
Vorsitzender.

M. Vogtherr,
Schriftführer.

---

# Mitglieder der Gesellschaft.

Als Mitglieder wurden aufgenommen die Herren:

Krause, Walter, i. Fa.: Dr. G. Krause, Grossdrogenhaus und Chemische Fabrik, Magdeburg, Katzensprung 1—4.

Mai, Dr. Karl, Adjunkt beim Pharmazeut. Institut und Laboratorium für angewandte Chemie, München.

Nithack, G., Apoth.-Bes. in Obernigk bei Breslau.

Remmler, Dr. Hugo, Apoth., Berlin N., Anklamerstr. 38.

Roessler, A., i. Fa.: Heyl & Meske, Grossdrogen- und Spezialitäten-Handlung, Stettin.

Schultze, Wilh., Apoth. am Städtischen Krankenhaus am Friedrichshain, Berlin O., Bötzowstr. 10.

Aufnahme in die Gesellschaft wünschen:

Herr Boër, Karl, Apoth.-Bes., Berlin NO., Grosse Frankfurterstrasse 108. — Vorgeschlagen durch Schering und Thoms.

Herr Hagenbeck, C., Apoth.-Bes., Berlin O., FrankfurterAllee 190.

Herr Ramdohr, Paul, Apoth.-Bes., Darmstadt.

Herr Wendt, Dr. phil., Gustav, Chemiker, Steglitz, Zimmermannstr. 47.

Herr Ziegler, J., Apoth.-Bes., Borgholzhausen i. Westf. Vorgeschlagen durch Thoms und Goldmann.

Herr Schmiz, Ed., Apoth., Tübingen, Kellersche Apotheke. — Vorgeschlagen durch Thoms und Vogtherr.

Fräulein Holm, Elise, Assistentin im Laboratorium des Herrn Dr. Vogtherr, Berlin SW., Wilhelmstr. 20.

Fräulein Baurmeister, Lily, Chemikerin, Berlin SW., Bernburgerstrasse 2.

Vorgeschlagen durch Leuchter und Vogtherr.

# Protokoll der Hauptversammlung

**abgehalten**

**am Freitag den 15. Dezember 1905, abends 7 Uhr, im Hotel „Russischer Hof".**

Anwesend sind 33 Mitglieder, und zwar die Herren: Arends, Bernegau, Blass, Busse, Calliess, Eschbaum, Fendler, Finzelberg, Froelich, Frömsdorf, Gilg, Goeldner, Goldmann, Hermel, Holz, Kochs, Koeppen, Lefeldt, Lenz, Leuchter, Linke, Madsen, Müller, Salzmann, Schering, Schroeder, Skubich, Stephan, Thoms, Thost, Vogtherr, Woerner, Wulff.

Der Vorsitzende eröffnet die Hauptversammlung um 7 Uhr 30 Minuten und konstatiert durch Verlesung der entsprechenden Paragraphen der Satzungen, dass die Hauptversammlung ordnungsgemäss einberufen ist. Herr Hermel erstattet den Kassenbericht; er stellt auf Grund desselben den Antrag, dem Schatzmeister Entlastung zu erteilen, was auch geschieht. Vorsitzender spricht dem Schatzmeister, Herrn Schering, sowie den Kassenprüfern, Herren Alt und Hermel, den Dank der Versammlung aus. — Herr Goldmann verliest hierauf den Jahresbericht. Derselbe erscheint ausführlich in diesem Berichte und bietet, wie auch der Kassenbericht, ein günstiges Bild vom Stande der Gesellschaft. Vorsitzender dankt auch Herrn Goldmann für die Arbeit des letzten Jahres, insbesondere für die ausgezeichnete Redaktion der Berichte. — Darauf wird die Neuwahl des Vorstandes eingeleitet; die Herren Arends und P. Schroeder werden zu Wahlkommissaren ernannt, welches Amt Herr Arends an diesem Abend zum 10. Male verwaltet. Er wird deshalb vom Vorsitzenden beglückwünscht. — Zur Beratung stehen drei Anträge:

1. Antrag des Herrn Prof. Dr. C. Müller: „Damen dürfen, entgegen der seitherigen Praxis, an den Versammlungen der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft teilnehmen und als Mitglieder aufgenommen werden." An der folgenden, sehr lebhaften Debatte beteiligten sich die Herren Busse, Linke, Leuchter, Holz und der Vorsitzende. Nach dem Schlusswort des Antragstellers einigt man sich, ohne eine Resolution zu fassen, zu folgender Auffassung der Sachlage: Da nach § 5 der Statuten Mitglied jeder werden kann, welcher die Zwecke der Gesellschaft zu fördern bestrebt ist und hierzu seiner Lebensstellung oder wissenschaftlichen Ausbildung nach für befähigt erachtet wird, so kann auch Damen, welche diese Bedingungen erfüllen, der Eintritt in die Gesellschaft nicht verwehrt werden.

2. Antrag des Herrn Reg.-Rat Dr. Busse: „Eine Kommission ist einzusetzen zur Beschaffung von Material betreffend die Verwertung der in den deutschen Kolonien vorkommenden Heil- und Nutzpflanzen für die Pharmazie." Mitberichterstatter Herr Bernegau. An der Besprechung der beiden Referate beteiligen sich die Herren Linke, Leuchter, Finzelberg, Busse, Salzmann, Froelich. Man kann sich indessen über die Tätigkeit der Kommission noch nicht einigen und ist auch über die Art der Beschaffung von Material und Verwertung etwa erhaltener Resultate sehr verschiedener Meinung. Herr Reg.-Rat Dr. Busse zieht deshalb seinen Antrag zurück.

3. Antrag des Herrn Dr. Goldmann: „Die Anfertigung eines Registers für die ersten 15 Bände der Berichte ist sofort in Angriff zu nehmen. Es bleibt dem Vorstande anheimgestellt, eine geeignete Kraft mit der Ausführung der Arbeiten zu betrauen." Der Antrag wird angenommen; die Kosten der Herstellung des Manuskriptes sollen, um die Gesellschaftskasse nicht zu belasten, aus dem Schering-Fonds bestritten werden.

Der Vorsitzende teilt hierauf das Ergebnis der Wahlen für den Vorstand, den Ausschuss und die Kassenprüfer mit. Es wurden gewählt:

Für den Vorstand die Herren:

| | | mit |
|---|---|---|
| Professor Dr. H. Thoms, Vorsitzender . . . . . | 50 | Stimmen |
| Oberstabsapotheker Dr. Holz, stellvertretender Vorsitzender . . . . . . . . . . . . . . . . . | 50 | „ |
| Dr. F. Goldmann, Schriftführer . . . . . . . . . | 50 | „ |
| Dr. M. Vogtherr, Schriftführer . . . . . . . . . | 48 | „ |
| R. Schering, Schatzmeister . . . . . . . . . . | 50 | „ |

Für den Ausschuss die Herren:

| | | |
|---|---|---|
| | | mit |
| Korps-Stabsapotheker a. D. L. Bernegau, Berlin-Halensee | 49 | Stimmen |
| Regierungsrat Dr. W. Busse, Berlin-Wilmersdorf | 50 | „ |
| Direktor H. Finzelberg, Berlin-Halensee | 48 | „ |
| Apotheker A. Liebaldt, Potsdam | 50 | „ |
| Professor Dr. C. Müller, Steglitz | 48 | „ |
| Dr. H. Salzmann, Vorsitzender des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin | 50 | „ |

Als Kassenprüfer die Herren:

| | | |
|---|---|---|
| Oberstabsapotheker a. D. M. Hermel, Berlin-Charlottenburg | 50 | Stimmen |
| Apotheker J. Alt, Berlin-Charlottenburg | 50 | „ |

Der Vorsitzende spricht der Gesellschaft namens der Gewählten den Dank für das geschenkte Vertrauen aus.

Schluss der Sitzung 9 Uhr 30 Minuten.

| | |
|---|---|
| Thoms, | M. Vogtherr, |
| Vorsitzender. | Schriftführer. |

Im Anschluss an den geschäftlichen Teil fand ein Festmahl statt, an welchem 50 Herren teilnahmen.

# Fünfzehnter Jahresbericht.

Am Ende dieses Berichtsjahres, das, anschliessend an die vorangehenden 14 Jahre seit Bestehen unserer Gesellschaft, den Beweis zu erbringen vermag, dass unsere Vereinigung fortgesetzt die Anerkennung derjenigen Kreise erfährt, in deren Interesse sie tätig ist, befinden wir uns wiederum in der angenehmen Lage, Ihnen über günstige Erfolge in bezug auf die Entwicklung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft Mitteilung zu machen.

Als äusseres Merkmal hierfür möge vor allem die Tatsache gelten, dass die Mitgliederzahl, sich in stetigem und gleichmässigem Fortschritt bewegend, im Jahre 1905 die Höchstzahl erreichte. Insonderheit bezeichnen wir es als einen Fortschritt, dass sich die mitten in der Praxis stehenden Fachgenossen mehr und mehr an dem Aufschwung beteiligen, eine Erscheinung, die wir gern als eine nicht nur zufällige und vorübergehende betrachten. Die Statistik ergibt, dass auch in diesem Jahre unsere Gesellschaft seitens der Apothekenbesitzer einen grösseren Zuwachs erfuhr.

Das Berichtsjahr schliesst mit einem Bestande von 626 Mitgliedern ab, gegenüber 609 im Vorjahre, von denen 32 ausschieden, während 49 neue Mitglieder eintraten. Unter den Mitgliedern, die wir durch den Tod verloren, befindet sich manche Zierde unserer Gesellschaft und der gesamten deutschen Pharmazie, Vertreter unserer Wissenschaft, deren Namen weit über die engen Grenzen ihres Vaterlandes hinaus einen guten Klang haben, die überall, wo die deutsche Apothekerkunst sich Anerkennung zu schaffen wusste, an erster Stelle genannt werden. Wir verloren im Jahre 1905 die Mitglieder:

Conradi, Prof. Bernhard Fischer, Greinke, Prof. Hilger Jonas, Dr. Roegglen, Medizinalrat Schacht.

Mehrere unter ihnen gehörten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft seit den ersten Jahren ihres Bestehens an. Bei Berücksichtigung des Ab- und Zuganges ist nur mit Bezug auf die Apothekenbesitzer eine wesentliche Verschiebung eingetreten. Gegenüber dem Jahre 1904 stellt sich das derzeitige Verhältnis wie folgt:

| | 1904 | 1905 |
|---|---|---|
| Apothekenbesitzer . . . . . . . . . . | 231 | 244 (+ 13) |
| Privatisierende Apotheker und Gehilfen . | 81 | 80 (− 1) |
| Apotheker in amtlicher Stellung . . . . | 43 | 44 (+ 1) |
| Chemiker und Ärzte . . . . . . . . . | 14 | 17 (+ 3) |
| Inhaber öffentlicher Laboratorien . . . | 14 | 12 (− 2) |
| Universitätslehrer und Assistenten . . . | 92 | 92 |
| Militärapotheker . . . . . . . . . . | 30 | 31 (+ 1) |
| Redakteure und Schriftsteller . . . . . | 12 | 12 |
| In der Industrie tätig . . . . . . . | 92 | 94 (+ 2) |

Es ergibt sich hieraus ein Zuwachs von 13 Apothekenbesitzern.

Die Statistik bietet auch in der Hinsicht Interesse, als sie erkennen lässt, dass, aus welchen Gründen auch immer die Betätigung der Mitglieder auf einem anderen Gebiet als der ausübenden Pharmazie erforderlich wurde, die Anhänglichkeit an den Beruf, aus dem sie hervorgegangen, gewahrt blieb. Wir haben einen Stamm von Mitgliedern aus den verschiedensten Berufen, die nicht nur schon seit Jahren in der Liste geführt werden, sondern sich auch an unseren Sitzungen regelmässig beteiligen.

Der seitherige Verwalter unserer Bibliothek, Herr Dr. Zernik, hat infolge Wohnungswechsels sein Amt aufgegeben. An seine Stelle ist Herr Dr. Kochs getreten. Die Bibliothek wurde auf das sorgfältigste katalogisiert und befindet sich in dem besten Zustande.

Unser Vereinsorgan brachte 29 Originalarbeiten aus den verschiedensten Gebieten, zumeist Wiedergaben der in den Sitzungen gehaltenen Vorträge. Die Sitzungen wurden durchschnittlich von 57 Mitgliedern und Gästen besucht.

Die in der letzten Hauptversammlung vorgeschlagene Änderung in bezug auf die Verrechnung mit dem Verleger der Berichte wurde im Jahre 1905 durchgeführt. Laut Kassenbericht sind sämtliche Auslagen bis Oktober d. J. beglichen. Der Saldo pro 1905 erscheint zwar etwas niedriger im Vergleich zum Vorjahre, in Wirklichkeit hat aber das Vereinsvermögen um etwa Mk. 400 zugenommen. Wir sprechen die Erwartung aus, dass bei einer Stabilität der Mitgliederzahl die Differenzen binnen kurzem wieder ausgeglichen sein werden.

Wie bereits in den Vorjahren, werden wir auch für die Folge unser Bestes einsetzen, die wissenschaftliche Pharmazie zu fördern, sei es durch Vorträge, sei es durch Mitteilungen in den Berichten. Wir hoffen und wünschen, Ihnen dann auch im kommenden Jahre über ein günstiges Ergebnis berichten zu können.

F. Goldmann.

# Mitteilungen.

## 546. N. Schoorl und L. M. van den Berg-Amsterdam: Die Zersetzung einiger pharmazeutischer Präparate unter dem Einflusse von Licht und Luft.

Eingegangen am 20. November 1905.

### I. Chloroform.

Eines der wichtigsten unserer Medikamente — wo nicht das allerwichtigste — bei denen das Licht auf die Zusammensetzung einen grossen Einfluss ausübt, ist das Chloroform. Bekanntlich ist das chemisch reine Chloroform ausserordentlich empfindlich für den Einfluss des Sonnenlichtes; es erleidet hierdurch eine Zersetzung, wobei Verbindungen entstehen, welche beim Gebrauche im Krankenzimmer äusserst gefährlich sind. Chloroform wird darum nicht nur in braunem Glase aufbewahrt, sondern man setzt beim arzneilichen Gebrauche eine geringe Quantität Äthylalkohol hinzu,[1]) um die Zersetzung zu verhindern, oder wenigstens die oben gemeinten Zersetzungsprodukte unschädlich zu machen.

Namentlich ist es der (†) deutsche Apotheker Dr. E. Biltz gewesen, der über die Zersetzung, welche Chloroform unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erleidet, Untersuchungen angestellt hat, welche er im Jahre 1892 in einem Büchelchen zusammenfasste: „Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht". Die Zersetzung, welche die Sonnenstrahlen hervorrufen, ist eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, und die dabei entstandenen Produkte, welche Biltz fand, sind:

Kohlendioxyd,
Salzsäure,
Chlor und
Chlorkohlenoxyd.

Für den Verlauf der Zersetzung gibt Biltz folgende Gleichungen:

$$2\,CHCl_3 + 3\,O = 2\,COCl_2 + H_2O + 2\,Cl.$$
$$\text{und } COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl,$$

1) Die Quantitäten des Alkohols, welche die verschiedenen Pharmakopöen vorschreiben, sind die folgenden: 0,5 pCt. Ital.; 0,5—1 pCt. Russ. Sued.; 0,6—1 pCt. Un. St.; 1 pCt Helv. Dan.; 0 pCt. Gall. Rom.

welche beide Reaktionen nach ihm nacheinander stattfänden. Durch Addition kommt man zur folgenden Endgleichung:

$$2\,CHCl_3 + 3\,O = COCl_2 + CO_2 + 2\,HCl + 2\,Cl.$$

Die von Biltz gegebenen Gleichungen hat er aber nicht unterstützt durch quantitative Bestimmungen der Stoffe, welche auf einander einwirken, oder bei der Zersetzung entstehen.

Dieselben beruhen nur auf der Beobachtung, dass im verdorbenen Chloroform die Blaufärbung von Jodkaliumstärke eher eintritt als die Trübung mit Silbernitrat,[1]) und verdanken ihre Entstehung dadurch, dass Biltz versucht hat, das Auftreten der von ihm bei der Reaktion konstatierten Stoffe gleichzeitig in einer Gleichung auszudrücken.

Weil aber diese Reaktion nicht durch quantitative Versuche gestützt wird, entbehren die Gleichungen von Biltz der erforderlichen wissenschaftlichen Grundlage.

Durch unsere eigenen Versuche haben wir mit Hilfe von quantitativen Bestimmungen der Reaktionsprodukte die Absicht gehabt, den Verlauf der Zersetzung aufzudecken, die das Chloroform unter dem Einfluss des Lichtes in Wirklichkeit durchmacht.

Die einfachste Oxydation — die oben genannten Zersetzungsprodukte als bekannt angenommen — ist sicher wohl diejenige, wobei im Chloroformmolekül ein Molekül HCl durch ein Atom O substituiert wird:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl.$$

Die Möglichkeit besteht zwar auch, dass mit Hilfe der Lichtenergie ohne Anwesenheit von Sauerstoff die Abspaltung von HCl vor sich geht, und diese die Ursache sein könnte vom Auftreten von $CCl_2$, das noch hypothetische, von Nef gesuchte Chlorderivat des bivalenten Kohlenstoffes.[2])

Von diesem Körper ist bei Berührung mit Wasser eine unmittelbare Spaltung zu erwarten zu Salzsäure und Kohlenoxyd. Wir haben diesen letzten Stoff auch gesucht, aber unter keinem einzigen Umstande gefunden.

Da diese Abspaltung ohne Sauerstoff nicht eintritt, ist die oben genannte Oxydation die einfachst mögliche Reaktion, welche mit der geringsten Quantität Sauerstoff verläuft und sie muss also erwartet werden, wenn das Chloroform im Übermass und der Sauerstoff in verhältnismässig geringer Quantität anwesend ist.

1) Archiv. der Pharm. 1868 S. 208—212: Der Schutz des Chloroforms S. 29.

2) Nef, Ann. d. Chem. **298,** 1897, S. 366. — Thiele und Dant. Ann. d. Chem. **302,** 1898, S. 273.

Auf der anderen Seite kann man erwarten, dass bei Anwesenheit eines Übermasses von Sauerstoff das $CHCl_3$ Molekül möglichst vollständig oxydiert wird, sodass auftreten: $CO_2$, $H_2O$ und Cl.

Die Reaktion, welche diese Umsetzung zum Ausdruck bringt, ist folgende:

$$2\,CHCl_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,Cl.$$

Die hierzu benötigte Quantität Sauerstoff ist $2^1/_2$ mal grösser als für die erstgenannte einfachste Oxydation.

Wir haben deshalb mit dem Studium der Zersetzungen angefangen, welche eintreten unter dem Einflusse des Lichtes bei Mischungen von Chloroform mit einem Übermass von Sauerstoff einerseits und mit einem Übermass von Chloroform andererseits. Durch quantitative Bestimmungen der Reaktionsprodukte haben wir dabei das Resultat erhalten, dass wirklich die beiden letztgenannten Reaktionen in beiden extremen Fällen sich abspielen.

Zu diesem Resultate kamen wir dadurch, dass bei einem Übermass von Chloroform Salzsäure neben Kohlenoxychlorid als Reaktionsprodukte gefunden werden, indem Chlor nicht anwesend ist und die gefundenen Quantitäten übereinstimmen mit dem gegebenen Verlauf:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl.$$

Bei einem Übermass von Sauerstoff werden nur Kohlendioxyd und Chlor als Reaktionsprodukte gefunden, indem weder Salzsäure noch Kohlenoxychlorid anwesend sind. Auch hier stimmen die gefundenen Quantitäten mit dem Verlauf:

$$2\,CHCl_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,Cl$$

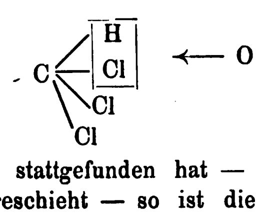
überein.

In betreff des Mechanismus der Umsetzung lässt sich jetzt folgendes bemerken:

Die Tatsache, dass bei einem Defizit an Sauerstoff die Reaktion:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl$$

stattfindet, erweckt das Vermuten, dass auch bei einem Übermass von Sauerstoff die erste Oxydation unter dem Einflusse des Sonnenlichtes dieselbe sein wird, d. h. dass die Sauerstoffmoleküle, welche zuerst in Reaktion gehen, auch HCl substituieren und ein Molekül $COCl_2$ bilden, also:




Wenn dies einmal stattgefunden hat — es sei, dass es teilweise oder vollkommen geschieht — so ist die Gelegenheit geboten zu weiteren sekundären Umsetzungen:

1. das Kohlenoxychlorid kann mit Sauerstoff unter dem Einflusse des Lichtes oxydiert werden:

$$COCl_2 + O \longrightarrow CO_2 + 2\,Cl$$

2. die Salzsäure wird unter dem Einfluss des Lichtes oxydiert zu Wasser und Chlor:

$$2\,HCl + O \longrightarrow H_2O + 2\,Cl$$

Diese letzte Reaktion tritt wirklich unter dem Einflusse des Lichtes ein, wie durch Richardson (Transactions of Chem. Soc. 51, 1887 S. 801) konstatiert worden. Dieser Forscher hat die Reaktion auch quantitativ verfolgt. Diese Umsetzung ist nämlich exotherm, wenn die reagierenden Körper in gasförmigem Zustande vorkommen, wie dies hier der Fall ist. Ist aber eine genügende Menge Wasser anwesend, welches den Chlorwasserstoff auflösen kann, so geht die Reaktion gerade in umgekehrter Weise vor sich, weil sie exotherm ist[1]) und geht vonstatten, wie dies bekannt ist von einer wässerigen Chlorlösung unter dem Einflusse des Lichtes.

Von erstgenannter hypothetischen Reaktion (die Oxydation von $COCl_2$) ist die Geschwindigkeit jedenfalls noch unbekannt und es kann nicht vorher gesagt werden, welche der beiden sekundären Reaktionen zuerst eintritt. Wenn aber ein O-Atom zuerst für die Oxydation von 2 HCl gebraucht würde, so würde doch das gebildete $H_2O$-Molekül sich mit $COCl_2$ sehr schnell umsetzen:

$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,HCl.$$

Und am Ende würde doch alles hierauf hinaus laufen, dass nicht 2 HCl, sondern $COCl_2$ oxydiert würde.

Wir dürfen also für die weitere Betrachtung mit Sicherheit annehmen, dass erst das $COCl_2$ und dann das HCl durch eventuell im Übermass anwesenden Sauerstoff weiter oxydiert wird.

Nehmen wir die primäre Zersetzungsgleichung in duplo:

$$2\,CHCl_3 + 2\,O \longrightarrow 2\,COCl_2 + 2\,HCl \;\ldots.\; (1)$$

so dürfen wir annehmen, dass erstens eines der beiden $COCl_2$-Moleküle oxydiert wird und bekommt man folgende Gleichung:

$$2\,CHCl_3 + 3\,O \longrightarrow CO_2 + 2\,Cl + COCl_2 + 2\,HCl \;\ldots.\; (2)$$

und diese ist, wie man sieht, die von Biltz angegebene Zersetzungsgleichung.

---

1) Die thermochemischen Daten sind namentlich; für den gasförmigen Zustand:

$$2\,HCl + O = Cl_2 + H_2O + 14\,K$$

und für den gelösten Zustand:

$$Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O + 6\,K.$$

Wenn jetzt weiter auch das zweite $COCl_2$-Molekül oxydiert wird, so ist die totale Zersetzung:

$$2\,CHCl_3 + 4\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + 4\,Cl + 2\,HCl \ldots. (3)$$

ein Reaktionsverlauf, der unter besonderen Umständen eben so gut möglich erscheint, wie der von Biltz gegebene.

Und wenn am Ende auch das HCl ganz und gar oxydiert wird, so wird die totale Zersetzung ausgedrückt durch:

$$2\,CHCl_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + 6\,Cl + H_2O \ldots. (4)$$

Selbstverständlich bekommt man mehrere verwickelte Zersetzungsgleichungen, wenn man ausgeht von der primären Zersetzungsgleichung im höheren Vielfachen, in welchem Falle $CO_2$, $COCl_2$, $Cl_2$ und HCl in anderen Verhältnissen auftreten.

Die Gleichungen (2) und (3) sind also nicht zu verwirklichen, ausgenommen in sehr zufällig eintretenden Umständen. Nur die Gleichungen (1) und (4) drücken bestimmte Zustände aus, welche wir zurückgefunden haben bei einem Übermass von Chloroform und bei einem Übermass von Sauerstoff.

## Versuche.

Wir haben die Umsetzungen des Chloroforms und Sauerstoffs abspielen lassen in gläsernen Röhren, welche an beiden Seiten zugeschmolzen waren. Dieselben waren während 32 Tagen täglich von 10 Uhr morgens bis 4 Uhr nachmittags dem Tropensonnenlicht ausgesetzt. Der Sauerstoff, der statt Luft gebraucht wurde, um die Zersetzung in einem verhältnismassig kleinen Raum vollständiger und schneller stattfinden zu lassen, war nicht reiner Sauerstoff, sondern enthielt ± 10 pCt. Stickstoff. Der Inhalt der Röhren war durchschnittlich 150 *ccm*, so dass man annehmen kann, dass, nachdem einige Male die Röhren leer gepumpt und Sauerstoff eingelassen worden war, dieselben 125 *ccm* Sauerstoff enthielten.

Wollten wir eine Umsetzung bei einem Übermass von Sauerstoff erreichen, so müsste mehr Sauerstoff anwesend sein, als nach dem Verhältnis $4\,CHCl_3 + 5\,O_2$ (d. i. $4 \times 120 = 480$ *mg* $CHCl_3$ auf $5 \times 22{,}3 = 111{,}5$ *ccm* $O_2$) benötigt war. Darum wurde in diese Röhren weniger als 500 *mg* $CHCl_3$ gebracht. Und um die Zersetzung bei einem Defizit von Sauerstoff erwarten zu können, wurde mehr Chloroform gebraucht als nach dem Verhältnis $2\,CHCl_3 + O_2$ (d. i. $2 \times 120 = 240$ *g* $CHCl_3$ auf 22,3 *ccm* $O_2$) gefordert wurde. In diese Röhren wurde mehr als 1,5 *g* $CHCl_3$ gebracht.

Die Füllung geschah auf solche Weise, dass das Chloroform in sehr dünnwandigen gläsernen Röhren gewogen wurde; diese

wurden dichtgeschmolzen und in die grösseren Röhren gebracht. Nachdem diese einige Male leer gepumpt und mit wasser- und kohlensäurefreiem Sauerstoff von atmosphärischem Druck gefüllt waren, wurden dieselben zugeschmolzen und durch kräftiges Schütteln die kleinen Röhren zertrümmert.

Nach Beendigung der Lichtexposition wurde die Analyse der Zersetzungsprodukte auf die folgende Weise vorgenommen. Die Röhre wurde in einer Menge von fester Kohlensäure und Aceton abgekühlt (wobei eine Temperatur von ungefähr $-60°$ C. bekommen wurde) zu dem Zwecke, die zu erwartende Spannung der Zersetzungsprodukte womöglich geringer als eine Atmosphäre zu machen. Mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches wurde die in die Länge gezogene Spitze der Röhre mit einem Scheidetrichter verbunden, der ein bekanntes Übermass von titriertem Barytwasser enthielt. Nachdem die Spitze abgebrochen war, wurde dieses Barytwasser in die Röhre geführt. Der Stöpsel des Trichters konnte dabei geschlossen bleiben, sodass am Ende der Absorption der Zersetzungsprodukte durch das Baryt alles noch in ein und demselben Raum anwesend war. Das nicht absorbierte Gas, welches schliesslich oben in den Trichter gebracht wurde, wurde auf die Anwesenheit von Kohlenoxyd untersucht.

Das Barytwasser in der Röhre hatte:

1. HCl gebunden zu $BaCl_2$;
2. $CO_2$ gebunden zu unlöslichem $BaCO_3$;
3. $COCl_2$ zersetzt zu $BaCl_2 + BaCO_3$;
4. $2\,Cl_2$ gebunden zu $BaCl_2 + Ba(OCl)_2$.

Durch Titrieren wurde das Total des gebundenen Barytwassers gefunden. Wenn das $BaCO_3$ getrennt auf einem Filter gesammelt und abgewaschen wurde, konnte durch Titration dessen Quantität bestimmt werden; ein geringes Übermass von $CO_2$ aus der Luft war dabei nicht auszuschliessen.

Dadurch, dass ein proportionaler Teil der Flüssigkeit mit Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure beteiligt wurde, konnte eine Quantität Jod freigemacht werden, welche übereinstimmte mit der ursprünglichen Quantität Chlor, welche dadurch bekannt wurde. Und die Quantität Salzsäure konnte durch Subtraktion gefunden werden von dem Total, wenn $CO_2$ und $Cl_2$ bekannt waren. Auch wurde ein proportionaler Teil der Flüssigkeit reduziert mit Schwefligsäure ($HClO \longrightarrow HCl$) und danach durch Präzipitation mit $AgNO_3$ das Chlorsilber getrennt und gewogen. So wurde das Total HCl gefunden und durch Verminderung mit $Cl_2$ das ursprünglich vorhandene HCl.

Die Röhren, in welchen die Zersetzung stattgefunden hat bei Übermass von Sauerstoff, enthielten keine Flüssigkeit mehr, sondern nur ein gelb-grünes Gas, welches aus einer Jodkaliumlösung Jod freimachte. Wenn eine der Röhren geöffnet wurde und dieses Gas entwich, entstanden keine Nebel und gab dasselbe nicht den erstickenden Geruch von Kohlenoxychlorid von sich. Durch Schütteln mit Barytwasser wurde dasselbe entfärbt und gab zugleich einen weissen Niederschlag von $BaCO_3$. Wenn, nachdem Barytwasser hinzugefügt wurde, das zurückgebliebene Gas mit stark verdünntem Blut geschüttelt wurde, zeigte dieses bei spektroskopischer Untersuchung keine Eigenschaften von Kohlenoxydhämoglobin. Der Inhalt einer anderen Röhre wurde geschüttelt mit Quecksilber und einer geringen Quantität Wasser, zum Zwecke um das Chlor zu entfernen und eventuell HCl zurückzuhalten. Die so erhaltene Flüssigkeit gab aber absolut keine saure Reaktion mit Kongo, wodurch die Anwesenheit von freiem Chlorwasserstoff ausgeschlossen war, ebenso wie die Anwesenheit von $COCl_2$ — welches mit $H_2O$ hätte zersetzt werden müssen zu $CO_2 + 2\,HCl$. — Die Anwesenheit von Wasser in der Röhre wurde konstatiert dadurch, dass sich bei Abkühlung gelbe Chlorhydratkristalle bildeten.

Die Abwesenheit von Flüssigkeit in den Röhren war schon ein Beweis, dass der grössere Teil des Chloroforms zersetzt war. Ob die Zersetzung wirklich eine totale war, konnte erst durch die Isonitrilreaktion festgestellt werden, welche nur in geringem Masse eintrat und auf diese Weise zeigte, dass nur eine Spur unverändertes Chloroform zurückgeblieben war. Für die Berechnung konnte man also annehmen, dass die totale Menge des gebrauchten Chloroforms zersetzt war. Die quantitative Analyse hatte nur zu rechnen mit der Anwesenheit von $CO_2$ und Cl. Die Resultate von zwei Versuchen waren folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Menge $CHCl_3$ in Grammen | 0,3984 | 0,4546 |
| in $^1/_{10}$ Mol.-Miligrammen | 33,4 | 38,0 |
| Total gebundenes Alkali in $^1/_{10}$ aeq. gefunden | 186 | 199,2 |
| berechnet | 167 | 190 |
| Kohlensäure in $^1/_{10}$ aeq. gefunden | 83,3 | 85,2 |
| berechnet | 66,8 | 76 |
| Chlor durch Titration in $^1/_{10}$ aeq. gefunden | 97,3 | 110 |
| berechnet | 100,2 | 114 |
| AgCl gewogen in Grammen | 1,385 | 1,576 |
| Berechnet | 1,392 | 1,5753 |

Wie man sieht, hat sich hauptsächlich in der ersten Bestimmung ein ziemlich grosser Fehler eingeschlichen infolge der Kohlensäure aus der Luft während der Sammlung des $BaCO_3$ durch Filtration. Abgesehen davon sind die gefundenen Quantitäten hinreichend in Übereinstimmung mit den berechneten.

Für die Berechnung der totalen Quantität Barytwasser, welches durch die Zersetzungsprodukte gebunden werden kann, ist es gleichgültig, welche Zersetzungsgleichung man annimmt. Für

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl$$

und dann

$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,HCl$$

und für

$$2\,CHCl_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + 6\,Cl + H_2O$$

werden in beiden Fällen durch die Reaktionsprodukte fünf Äquivalente Alkali gebunden. Ebenso durch die dazwischen liegenden Umsetzungsreaktionen. In jedem Falle ist also 119,5 *mg* zersetztes Chloroform äquivalent mit 50 *ccm* $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Aus der Tatsache, dass die gefundene Quantität Chlor, durch oxydimetrische Titration bestimmt, in genügender Weise mit der berechneten übereinstimmte, geht hervor, dass keine Oxydationsprodukte von Chlor (wie $Cl_2O$ u. a.) sich darin befunden haben, denn in jedem Falle hätten diese das Ergebnis der oxydimetrischen Bestimmung erhöht.

Schliesslich wurde durch die Bestimmung der totalen Quantität HCl nach Reduktion durch $SO_2$ kontrolliert, ob oder in welchem Masse die Zersetzung des gebrauchten Chloroform durch das Licht eine totale gewesen. Aus der Übereinstimmung der gefundenen Menge HCl mit der berechneten zeigt sich, dass die Zersetzung als eine vollkommene betrachtet werden kann, obgleich, wie schon oben erwähnt, noch Spuren von Chloroform durch die Isonitrilreaktion angezeigt werden.

Als ein Resultat dieser Versuche darf also für bewiesen gehalten werden, dass die Zersetzung des Chloroforms durch Licht bei einem Übermass von Sauerstoff vorgestellt wird durch die Gleichung:

$$\mathbf{2CHCl_3 + 5O \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + 6Cl}$$

Die Röhren, in welchen die Zersetzung durch das Sonnenlicht stattgefunden hat bei einem Defizit von Sauerstoff, enthielten ein farbloses Gas, welches bei der Öffnung der Röhre stark nebelte, saure Reaktion gab, den Geruch zeigte von Phosgen und mit Barytwasser einen starken Niederschlag gab von $BaCO_3$. Wenn eine der Röhren stark abgekühlt wurde mit fester Kohlensäure und Aceton

— hierdurch wird das Kohlenoxychlorid zur Flüssigkeit mit fast keiner Dampfspannung — und man das Gas untersuchte, welches über der Flüssigkeit war, so zeigte sich dieses noch wie eine starke Säure und im Stande zu nebeln, gab aber mit Barytwasser beinahe keine Trübung. Hieraus kann man schliessen, dass neben $COCl_2$ auch freier Chlorwasserstoff als Gas in der Röhre anwesend war und zugleich kein oder nur wenig $CO_2$. Ebenso wurde im Gase die Abwesenheit von Chlor konstatiert vermittels Jodkaliumstärke und von Kohlenoxyd durch stark verdünntes Blut, nachdem man das Gas durch Barytwasser geleitet.

Die quantitative Analyse des Gases wurde auf dieselbe Weise ausgeführt wie früher, d. h. durch Schütteln mit Barytwasser. Die Röhren waren mit ungefähr 2 *g* Chloroform gefüllt; der grössere Teil war unzersetzt. Wieviel des Chloroforms zersetzt worden, war also eine unbekannte Sache, so dass eine Betrachtung der Zersetzungsprodukte auf dieser Grundlage ausgeschlossen war. Nach der quantitativen Bestimmung konnte also nur verfolgt werden, ob das Verhältnis der Zersetzungsprodukte in Übereinstimmung war mit der Gleichung, welche als Folge der qualitativen Untersuchung und der gehaltenen Betrachtungen zu erwarten ist:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl.$$

Nach dem Schütteln des ganzen Röhreninhalts[1]) mit einem Übermass von titriertem Barytwasser (± 0,3 N.) konnte direkt, durch Zurücktitration des Übermasses mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator, bestimmt werden, wieviel HCl und $CO_2$ total gebunden worden. Um in diesem Fall den störenden Einfluss der Luft soviel wie möglich zu vermeiden, wurde hier das $BaCO_3$ nicht abfiltriert, sondern nach Beendigung der ersten Titration direkt ein bekanntes Übermass von Salzsäure hinzugefügt, wodurch das $BaCO_3$ zersetzt wurde. Dann wurde das $CO_2$ ausgekocht und das Übermass von Salzsäure durch Titration bestimmt. So wurde auf diese Weise eine zweite Ziffer gefunden, welche die Quantität Alkali zum Ausdruck bringt, welche durch $CO_2$ gebunden war. Diese Quantität in $^1/_{10}$ *ccm* N. soll nach der oben gegebenen Gleichung $^2/_5$ der total gebundenen Quantität sein.

Die Ergebnisse von zwei verschiedenen Röhren waren folgende:

| | I | II |
|---|---|---|
| Totalsäure in $^1/_{10}$ aeq. . . . . | 189,7 | 191,8 |
| $^2/_5$ der Totalsäure in $^1/_{10}$ aeq. . . | 75,9 | 76,7 |
| Gefunden $CO_2$ in $^1/_{10}$ aeq. . . . | 78,6 | 72,4 |

1) Zersetzung des Chloroforms selber durch Barytwasser war sehr sporadisch und bei diesen Versuchen zu vernachlässigen.

Es ist deutlich, dass wir beim ersten Versuche etwas zuviel $CO_2$ gefunden haben, beim zweiten etwas zu wenig desselben und daher zuviel HCl. Ein Zuviel von $CO_2$ könnte herrühren von freiem $CO_2$, das dann neben Kohlenoxychlorid hätte anwesend sein müssen; dieses ist doch durch den qualitativen Versuch nicht ganz und gar ausgeschlossen. Das Entstehen von $CO_2$ durch Oxydation von $CHCl_3$ ist aber nur möglich (siehe auch die Reaktionsgleichungen (1) bis (4), wenn zugleich Chlor entsteht, oder die zwei Cl, welche von den drei Cl übrig bleiben, wenn 1 Cl wie HCl getrennt ist, auf andere Weise ein Unterkommen finden. Dieses ist ebenso der Fall, wenn man das Entstehen von mehr $COCl_2$ hinsichtlich des entstandenen HCl annehmen würde als im Verhältnisse 1 Mol. : 1 Mol. Durch die Empfindlichkeit der qualitativen Reaktion auf Chlor ist aber die Anwesenheit davon gewiss ausgeschlossen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass ein höheres Chlorderivat von Kohlenstoff entstanden ist, das in diesem Falle Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$ sein musste.[1]) Durch genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes des restierenden Chloroforms, aus dem erst durch Schütteln mit Barytwasser die sauren Zersetzungsprodukte entfernt waren, ist dennoch die Anwesenheit desselben ausgeschlossen.

Dieses ist konstatiert bei dem Inhalt einer Röhre mit einem Übermass von Chloroform (also ein Defizit von Sauerstoff), welche während der Jahre 1903 und 1904 in Holland dem Sonnenlicht ausgesetzt war. In derselben fanden wir bei der Öffnung auch viel HCl und $COCl_2$. Nachdem durch Schütteln mit Barytwasser diese Zersetzungsprodukte entfernt waren, zeigte dieses nicht getrocknete Chloroform ein spez. Gewicht von 1,4902 bei 15°, 30 C. Reines Chloroform hatte nach dem Schütteln mit Barytwasser ein spez. Gewicht von 1,4900 bei 15°, 30 C. Das spezifische Gewicht von Tetrachlorkohlenstoff ist dagegen 1,63, sodass die Anwesenheit dieses Stoffes in zersetztem Chloroform wohl ausgeschlossen ist.

Ein Zuviel von HCl, welches der zweite Versuch zeigt, ist nicht anders zu denken als unter gleichzeitiger Bildung von einem anderen Kohlenstoffderivat als $CO_2$. Am meisten liegt es auf der Hand an eine Zersetzung zu denken (siehe Seite 388), wobei Abspaltung von HCl durch Sonnenlicht und bei späterer Berührung mit Wasser die Bildung von Kohlenoxyd stattfindet, also schliesslich:

$$CCl_2 . ClH + H_2O \longrightarrow 3\,HCl + CO.$$

1) Martin (Archiv d. Pharm. 1867 S. 225) meint, diesen Körper neben $COCl_2$, HCl und Cl als Zersetzungsprodukt vom Chloroform gefunden zu haben.

Dennoch haben wir Kohlenoxyd ebensowenig als Tetrachlorkohlenstoff konstatieren können. Die Abweichungen können also nur Fehler der Wahrnehmung sein.

Die Resultate der quantitativen Analyse bestätigen also die Meinung, dass die Zersetzung von Chloroform unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bei einem Defizit von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl$$

stattfindet.

Die Zersetzung bei einem Defizit von Sauerstoff unterscheidet sich noch in anderer Hinsicht von dem bei einem Übermass von Sauerstoff. Indem im letzteren Falle die Zersetzung beendigt ist, wenn das Chloroform praktisch völlig umgesetzt ist, hat es den Anschein, als ob die Zersetzung in ersterem Falle nicht eine völlige sei. Wenigstens die Resultate der beiden obengenannten Versuche deuten darauf hin, obgleich spätere in dieser Hinsicht abgehaltene Untersuchungen diesen Punkt erst entscheiden können. Wenn man nämlich berechnet, wieviel $CO_2$ und HCl (resp. $COCl_2$) entstehen können, vorausgesetzt, dass die Röhre 125 *ccm* Sauerstoffgas enthielt, so bekommt man folgendes Resultat: Eine molekuläre Quantität Sauerstoff ($O_2$) stimmt der Reaktionsgleichung zufolge mit 10 Äquivalent gebildeter Säure überein; deshalb 223 *ccm* Sauerstoff mit 1000 *ccm* $^1/_{10}$ N.-Säure und 125 *ccm* Sauerstoff, also mit 528 *ccm* $^1/_{10}$ N.-Säure. Nach der Umsetzung wurden nur durchschnittlich 190 *ccm* $^1/_{10}$ N.-Säure gefunden und also nur reichlich ein Drittel der zu erwartenden Quantität bei völliger Umsetzung. Dieses Ergebnis kann dadurch nur erklärt werden, dass entweder die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung bei einem Defizit von Sauerstoff eine geringere, oder die Zersetzung eine Grenzreaktion sei, welche dann durch die umgekehrte Reaktion limitiert wird, wobei aus $COCl_2$ + HCl von neuem $CHCl_3$ + O entstehen wird. Dieses werden wir später näher untersuchen.

Wenn man annimmt, dass bei einem Übermass von Sauerstoff die Zersetzung unter dem Einfluss des Lichtes auf die folgende Weise verläuft:

$$2\,CHCl_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,Cl$$

und bei einem Defizit von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl,$$

so kann man sich vorstellen, dass es Umstände gibt, wobei alle vier Reaktionsprodukte, nämlich $CO_2$, $Cl_2$, HCl und $COCl_2$ oder $H_2O$ — denn diese beiden letzten können nicht nebeneinander bestehen — nebeneinander auftreten. Die Reaktionsgleichung von

Biltz ist eine dieser dazwischen gelegenen Fälle. Hierüber haben wir schon genügend gesprochen, so dass diese hier nicht näher erörtert zu werden braucht. Dieselben können in Übereinstimmung gebracht werden mit unseren Ergebnissen als Stadien von Zersetzungen, welche zwischen den von uns studierten äussersten Fällen gelegen sind.

Dass Biltz das Auftreten von Chlor in zersetztem Chloroform als erstes Zersetzungsprodukt konstatierte, indem nachher Salzsäure auftritt, steht in Widerspruch mit unseren Wahrnehmungen. Wir müssen annehmen, dass die allererste Zersetzung Salzsäure als Reaktionsprodukt gibt, aber nicht freies Halogen. Letzterer Stoff kam bei unseren Versuchen erst dann zum Vorschein, wenn bei einem Übermass von Sauerstoff die Aussetzung ans Sonnenlicht fortgesetzt wurde. Darum ist zu erwarten, dass bei den Versuchen von Biltz ein anderer oxydierender Stoff anwesend gewesen oder entstanden ist (Ozon, Wasserstoffsuperoxyd), welcher imstande ist, Jod aus einer Jodkaliumlösung freizumachen. Eine absichtlich dazu angestellte Untersuchung hätte dies zu entscheiden.

Es ist aber eine Tatsache, dass die gewöhnliche Zersetzung, mit der der Apotheker zu rechnen hat und die eintritt, wenn Chloroform gar nicht oder nicht hinreichend mit Alkohol vermischt in einer halbgefüllten Flasche unter dem Einflusse des Lichtes „verdirbt", diejenige ist, die wir konstatiert haben und die verläuft nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl.$$

## II. Jodoform.

Unter den Arzneimitteln, welche leicht durch das Sonnenlicht zersetzt werden, ist neben Chloroform Jodoform wohl dasjenige, das schon am genauesten untersucht worden ist. Es ist bekannt, wie leicht Jodoform beim Steigen der Temperatur bis 100° C. oder bei der Einwirkung von Sonnenlicht zersetzt wird, bei welcher Zersetzung Jod als veilchenblauer Dampf gebildet und bisweilen als stahlgraue Kristalle mit starkem Metallglanz abgesetzt wird.

Man kann den Einfluss des Lichtes unmittelbar wahrnehmen, wenn man Jodoform durch Lösung feiner zerteilt. Eine ätherische oder alkoholische Lösung von Jodoform, wenn dem Sonnenlicht ausgesetzt, nimmt sichtbar eine rotbräunliche Farbe an. Wenn man durch Schütteln mit Quecksilber das freigemachte Jod aus der Lösung entfernt und von neuem aussetzt, so tritt wieder sehr schnell Rotfärbung ein, und zwar von der Oberfläche her, also der Stelle, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, so dass offenbar

die Zersetzung eine Oxydation ist. Eines der Produkte der Oxydation ist augenscheinlich das Jod, aber was aus dem Kohlenstoff und Wasserstoff kommt, ist nicht unmittelbar wahrzunehmen. Es war Daccomo im Laboratorium des Herrn Professor Guareschi, der (Ann. d. chimica vol. 2, ser. 4, 1885) anzeigte, dass Kohlensäure und Wasser entstehen. Durch quantitative Bestimmungen kam er auch zur Auffassung, dass die Zersetzung von Jodoform unter dem Einflusse von Licht und Luft nach der Gleichung

$$4\,CHJ_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 12\,J$$

stattfinde.

Diese ist also eine so völlig mögliche Oxydation, analog mit der, welche von uns konstatiert ist beim Chloroform unter dem Einflusse des Lichtes und bei einem Übermass von Sauerstoff.

Daccomo fand nach völliger Zersetzung einer bestimmten Menge Jodoform das Jod quantitativ zurück, aber die Quantität $CO_2$ stimmte nicht überein mit der, welche nach der Gleichung entstehen sollte. Dieselbe war geringer. Jodoform besteht aus 96,7 pCt. Jod, 3,04 pCt. Kohlenstoff und 0,26 pCt. Wasserstoff. Die Quantität Jod, welche Daccomo in zwei Versuchen durch Titration fand, in der Jodkaliumlösung mittels Thiosulfats, war 96,55 und 96,85 pCt. Die Kohlensäure bestimmte er, nachdem die Zersetzung vollendet war, in einem Ballon, gefüllt mit Sauerstoff, durch Absorption in einem Kaliapparat. Er fand aus einer Menge von

1,3160 *g* $CHJ_3$. . . . 99,2 *mg* $CO_2$ (berechnet 147 *mg*)
1,0869 *g* $CHJ_3$. . . . 100,8 *mg* $CO_2$ (berechnet 115,8 *mg*)

In welcher Form der übrige Kohlenstoff anwesend ist, fand Daccomo nicht. Er hatte noch nach Acetylen, $C_2H_2$, gesucht, weil das Entstehen desselben aus zwei Resten CH am meisten auf der Hand liegt, und weil Humbert gemeint hat, diesen Stoff gefunden zu haben;[1]) er (Daccomo) hat es aber nicht gefunden.

Bougault (Journ. de Pharm. et Chim. 1897 [6] 6. 97) meint, unter bestimmten Umständen Ameisensäure als Reaktionsprodukt gefunden zu haben, d. h. wenn man die Zersetzung in ätherischen Lösungen unter gleichzeitigem Schütteln mit Quecksilber bewirkt; wenn man nachher den Äther mit Wasser ausschüttelt, fand er in letzterem Ameisensäure. Diese Wahrnehmung konnten wir nicht bestätigen.

Aber keiner dieser Untersucher fand, was wir gezeigt haben nämlich, dass das Reaktionsprodukt, welches hauptsächlich neben $CO_2$ auftritt, Kohlenmonoxyd ist. Dies fanden wir sowohl, wenn die

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1856. 29, S. 352.

Zersetzung stattfindet in einem Übermass von Sauerstoff, als wenn ein Defizit von Sauerstoff anwesend ist. Es wird auf folgende Weise gezeigt: Die gasförmigen Zersetzungsprodukte werden erstens durch eine Lösung von Jodkalium geführt, um den Dampf von Jod zurückzuhalten, dann durch verdünntes Blut, welches bei der spektroskopischen Untersuchung nach Hinzufügung von Schwefelammonium den doppelten Streifen von Kohlenoxydhämoglobin zeigte. Jedesmal wurde mit demselben Blut ein Blankoversuch angestellt, wobei nach Hinzufügung von Schwefelammonium der einfache Streifen von reduziertem Hämoglobin auftrat.

Das Entstehen von Kohlenoxyd kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Am meisten liegt die Auffassung auf der Hand, dass neben der völligen Oxydation

$$2\,CHJ_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,J$$

auch eine weniger völlige auftritt:

$$2\,CHJ_3 + 3\,O \longrightarrow 2\,CO + H_2O + 6\,J.$$

Vergleicht man diese Reaktion mit der bei dem Chloroform angegebenen, dann ist der meist einfache Prozess, nach dem CO entstehen kann, derjenige, wobei schon unter dem Einflusse des Lichtes allein, ohne Sauerstoff, eine Abspaltung stattfindet; dann entstehen HJ und das hypothetische $CJ_2$, welcher letztere Stoff mit Wasser augenblicklich Jodwasserstoff bilden würde. Die Endreaktion[1]) wäre

$$CJ_2 \cdot JH + H_2O \longrightarrow CO + 3\,HJ.$$

Bei unseren Untersuchungen haben wir aber nie die Anwesenheit von Jodwasserstoff konstatieren können; ebenso wie bei Daccomo wurde nach völliger Umsetzung bei einem Übermass von Sauerstoff fast alles J als Jod quantitativ zurückgefunden, und nachdem das Gas durch Wasser geführt war, fanden wir nie, auch nicht bei einem Defizit von Sauerstoff, eine saure Reaktion, weder mit Kongo noch mit Lackmus.

Bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte aus einer luftleeren Röhre fanden wir, dass gar kein Jodwasserstoff gebildet war. Saure Reaktion, die sich durch Schwefelbildung zeigen würde, war ganz abwesend, nachdem der Röhreninhalt mit Thiosulfat geschüttelt. Die genannte spontane Zersetzung ist hier also wohl ausgeschlossen.

Es liegt weiter am meisten auf der Hand, an eine primäre Zersetzung zu denken, analog der beim Chloroform:

---

1) Die Reaktion von Greshoff (Nieuw Tyds. d. Nederl. Pharm. 2. 1888, S. 349. Ref. Zeits. Anal. ch. 29. 1890, S. 209) wobei durch eine starke Lösung von $AgNO_3$ Jodoform quantitativ gespalten wird in 3 AgJ + CO, weist darauf hin.

$$CHJ_3 + O \longrightarrow COJ_2 + HJ.$$

Hiernach gleich eine teilweise Oxydation des $COJ_2$:

$$COJ_2 + O \longrightarrow CO_2 + J_2$$

indem dieser Körper grossenteils gespalten wird:

$$COJ_2 \longrightarrow CO + J_2$$

eine Annahme, welche wegen der geringen Affinität des Jods berechtigt ist. (Siehe auch Bromoform).

Auch ist es möglich, dass der hypothetische Körper $COJ_2$ unmittelbar auseinander fällt in $CO + J_2$, oder dass diese letztgenannten Reaktionsprodukte direkt entstehen, indem später ein Teil des Kohlenoxyds unter dem Einflusse des Lichtes und vielleicht zugleich von Jod als Katalysator weiter oxydiert und $CO_2$ gebildet wird. Der Einfluss des Lichtes auf eine Menge von Kohlenoxyd und Sauerstoff ist nämlich schon von Remsen und Southworth studiert (Americ. Journ. of Sc. and Arts [3], **11**, S. 136), und dieselben konstatierten, dass eine Oxydation des CO nicht stattfindet, weder in diffusem Tageslicht, noch in direktem Sonnenlicht. Es ist aber nicht unmöglich, dass die Halogene diese Reaktion ($CO + O \longrightarrow CO_2$), welche selber exotherm ist, katalytisch beeinflussen, und dass bei Anwesenheit dieser Körper die Zersetzung im Sonnenlichte wohl stattfindet[1]). Wir behalten uns vor, diese Sache bald experimentell zu untersuchen.

Der weitere Verlauf ist auch dann noch nicht derselbe als beim Chloroform, denn das erst auftretende HJ ist neben Sauerstoff nicht stabil und wird sehr schnell unter dem Einflusse des Lichtes oxydiert. Die Reaktion:

$$2\,HJ + O \longrightarrow H_2O + J,$$

welche beim Chlor mit mässiger Geschwindigkeit verläuft, geht hier viel rascher vor sich, weil dieselbe viel stärker exotherm ist. Darum wird am Ende das J des Jodoforms immer quantitativ als Jodium zurückgefunden. Wenn man jetzt die Reaktionen addiert:

$$\begin{array}{lll} 2\,CHJ_3 + 2\,O & \longrightarrow & 2\,COJ_2 + 2HJ \\ 2\,COJ_2 & \longrightarrow & 2\,CO + 4\,J \\ 2\,HJ + O & \longrightarrow & H_2O + 2\,J, \end{array}$$

---

1) Schon ist von anderen Untersuchern konstatiert, dass die Oxydation von $CO \longrightarrow CO_2$ unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet mit verschiedenen Katalysatoren, z. B. Palladiumwasserstoff und Wasser (Baumann), Phosphor und feuchte Luft (Leeds und Baumann). Siehe hierüber Jorissen, Autoxydatie en Zuurstofactiveering, Chem. Weekbl. **1**, 1904, S. 791.

so bekommt man wieder die schon oben genannte Gleichung:

$$2\,CHJ_3 + 3\,O \longrightarrow 2\,CO + H_2O + 6\,J$$

als Endreaktion.

## Versuche.

Wie beim Chloroform wurde das Jodoform in gläsernen Röhren mit Sauerstoff dem tropischen Sonnenlicht ausgesetzt. Die Röhren hatten einen Inhalt von ungefähr 300 *ccm*. Nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccc} 4\,CHJ_3 + 5\,O_2 & \longrightarrow & 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 12\,J \\ 4 \times 394 = 1576\,mg & & 5 \times 22{,}3 = 111{,}5\,ccm \end{array}$$

darf in eine derartige Röhre — wenn ein Übermass von Sauerstoff anwesend sein muss — nicht mehr als ungefähr 4 *g* Jodoform gebracht werden. In Wirklichkeit wurde ± 2,5 *g* gebraucht. In eine Reihe von Röhren von derselben Proportion wurde ± 10 *g* Jodoform gebracht; in diesen ist also eine Reaktion bei einem Defizit von Sauerstoff zu erwarten. Schliesslich wurde auch Jodoform in einer bis 20 *mm* Quecksilberdruck luftleeren Röhre dem Lichte ausgesetzt.

Nach der Exposition war in allen Röhren eine grosse Menge Jodoform als veilchenblauer Dampf und als dunkle Kristalle an der Röhrenwand sichtbar. In den Röhren mit ± 10 *g* Jodoform restierte auch noch eine grosse Quantität unzersetzt; in den mit ± 2,5 *g* war nur eine sehr geringe Menge Jodoform unzersetzt an einigen Stellen zurückgeblieben (an der Spitze), welche nicht genügend beleuchtet worden war.

Die Bestimmung der Quantität des gebildeten Jods fand statt durch Spülen des Röhreninhaltes mit einer Jodkaliumlösung. Dann wurde mit Thiosulfat titriert. Die Anwesenheit von CO wurde leicht durch Ausführen des Blutversuchs mit dem vom Jod befreiten Gas konstatiert. Für die quantitative Analyse wurde aus einer anderen Röhre das Gas durch eine geringe Menge einer Jodkaliumlösung geführt, dann durch Chlorcalcium getrocknet, darauf das anwesende $CO_2$ in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert und jetzt das restierende Gas über glühendes Kupferoxyd geführt. Das Kohlenoxyd wurde dadurch verbrannt zu $CO_2$ und eventuell anwesende Kohlenwasserstoffe (Acetylen an erster Stelle) zu $CO_2 + H_2O$. Nach der Oxydation in der Röhre mit glühendem Kupferoxyd wurde darum das Gas durch einen gewogenen Chlorcalciumapparat geführt und dann durch einen gewogenen Kaliapparat.

Zwei Versuche mit einem Übermass von Sauerstoff hatten folgendes Resultat:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Angewandtes $CHJ_3$ . . . . . | 2,5116 *g* | 2,413 *g* |
| J gefunden . . . . . . . . . | 2,416 „ | — |
| J berechnet . . . . . . . . . | 2,4287 „ | — |
| Das ursprüngliche $CO_2$, gefunden | 40,3 *mg* | 52,2 *mg* |
| $CO_2$ nach völliger Oxydation . . | 226,6 „ | 155,2 „ |
| $CO_2$ gefunden total . . . . . | 266,9 „ | 207,4 „ |
| $CO_2$ berechnet aus $CH_3J$ . . . | 280,2 „ | 269,3 „ |
| $H_2O$ nach völliger Oxydation . . | 19,0 „ | 4,2 „ |

Von den Röhren, welche mit einem Defizit von Sauerstoff gefüllt waren, wurde eine zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Jods gebraucht, durch Spülen der Röhre mit einer Jodkaliumlösung. 1,740 *g* J wurde gefunden, indem bei qualitativer Untersuchung das Gas wieder eine Menge CO zeigte, welches wir nicht bestimmt haben.

In einer zweiten Röhre, welche beinahe dieselbe Proportion hatte, gleich viel Jodoform enthielt und gerade unter denselben Umständen die Sonnenbeleuchtung durchgemacht hatte, wurde mittels Barytwassers 33 *mg* $CO_2$ konstatiert. Auch hier ist das Kohlenoxyd nicht bestimmt.

Von der dritten Röhre wurde eine völligere Analyse auf dieselbe Weise gemacht wie bei den Röhren mit einem Übermass von Sauerstoff. Das Gas wurde aber erst durch eine Waschflasche mit Wasser geführt und dann durch eine Jodkaliumlösung. Das Wasser wurde dabei nur schwach gelb gefärbt und zeigte nach der Bindung von dieser geringen Quantität Jod mit Quecksilber gar keine saure Reaktion, weder mit Kongo, noch mit Lackmus. Die Analyse dieser Röhre (ursprünglich mit ± 12 *g* $CHJ_3$) gab folgende Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| J gefunden . . . . . . . . . | 1,854 *g* | = 14,6 aeq. Gew. |
| Das ursprüngliche $CO_2$ gefunden | 43 *mg* | |
| $CO_2$ durch Oxydation von CO . | 169 „ | |
| $CO_2$ total . . . . . . . . . | 212 „ | = 4,8 aeq. Gew. |
| $H_2O$ nach völliger Oxydation . | 0,2 „ | |

Hieraus kann man direkt schliessen, dass bei einem Defizit von Sauerstoff die Zersetzung weniger vollständig ist als bei einem Übermass desselben. Die Röhren waren gleich gross und die Quantität des anwesenden Sauerstoffes war, selbst wenn der Kohlenstoff völlig zu $CO_2$ oxydierte, noch genügend, um ungefähr 4 *g* J zu bilden, so dass noch ein bedeutender Rest von Sauerstoff übrig blieb. Ein anderer Verlauf der Reaktion ist in diesem Falle nicht konstatiert, indem auch nicht zu erwarten ist, dass eine Verzögerung auftritt

wegen eines chemischen Gleichgewichtes. Vielleicht ist die dickere Schicht des Jodoforms, welche sich an die Wand absetzt, die einfache Ursache der Verzögerung der Zersetzung.

Das Verhältnis des Kohlenstoffes als $CO_2$ und CO gefunden (4,8 aeq.) zu der gefundenen Quantität Jod (14,6 aeq.) ist genügend mit dem theoretischen 1 : 3 in Übereinstimmung. Von dem Kohlenstoff ist etwa $^4/_5$ als Kohlenoxyd zurückgefunden, $^1/_5$ als $CO_2$. Dieses Verhältnis ist ungefähr dasselbe als bei dem ersten Versuch mit einem Übermass von Sauerstoff.

Die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff ($C_2H_2$?) kann an erster Stelle erwartet werden bei einer Zersetzung ohne Übermass von Sauerstoff. Gerade in diesem Falle haben wir aber angezeigt, dass nach der Verbrennung eine solche geringe Quantität Wasser auftrat, dass Kohlenwasserstoff ganz und gar ausgeschlossen ist. Bei den ersten Versuchen mit einem Übermass von Sauerstoff sind einigermassen grössere Mengen $H_2O$ gefunden. Dies können nur Fehler der Versuche sein, denn absichtlich ist in anderen Röhren nachgespürt, ob der Wasserstoff nach der Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes ganz und gar als $H_2O$ anwesend ist. Die Röhren, welche zu diesem Zwecke gebraucht sind, enthielten ± 1 *g* $CHJ_3$ und ungefähr 250 *ccm* Sauerstoff (Übermass). Das Gas wurde nach vollendeter Zersetzung vom Jod befreit, indem man es über Quecksilber führte, und dann das gebildete Wasser in einer gewogenen Röhre mit Chlorcalcium zurückgehalten. Die Quantitäten gefundenen Wassers sind:

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Aus 1,430 *g* $CHJ_3$ . . . . . | 36 *mg* | 32,6 *mg* |
| „ 1,255 „ „ . . . . . | 33 „ | 28 „ |

In einer Röhre (Inhalt ± 150 *ccm*), in die Jodoform bei einem geringen Druck (20 *mm* Quecksilber) gebracht wurde, war auch deutlich Zersetzung eingetreten, indem Jod anwesend war. Diese Quantität war nur 4 *mg*, welche bestimmt wurde durch Titrieren mit Thiosulfat. Die Quantität des anwesenden Sauerstoffes war genügend, um 13 *mg* J abzuspalten (bei einer Oxydation zu $CO_2$) und 22 *mg* Jodium (bei einer Oxydation zu CO). Nachdem Thiosulfat hinzugefügt war, zeigte die Flüssigkeit keine saure Reaktion. Ausserdem zeigte sich bei der Öffnung der Röhre, dass der Druck sich nicht merkbar geändert hatte und dass durch Schütteln mit Barytwasser keine sichtbare Trübung durch Karbonat eintrat. Kohlenoxyd war hier sehr wahrscheinlich anwesend, wir haben keine Untersuchung danach angestellt.

## Schlussfolgerungen.

Die Zersetzung von Jodoform durch das Licht ist eine Oxydation, denn sie ist begrenzt durch die Quantität des Sauerstoffes, welcher anwesend ist (siehe den Versuch mit der luftleeren Röhre). Diese Oxydation ist nicht — wie beim Chloroform — verschieden, je nachdem ein Übermass oder Defizit von Sauerstoff anwesend ist, sondern gibt in jedem Falle als Reaktionsprodukt Jod, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser. Ein Kohlenwasserstoff tritt nicht auf. Neben der Umsetzung

$$2\,CHJ_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,J$$

geht die Zersetzung hauptsächlich wie folgt vor sich:

$$\mathbf{2\,CHJ_3 + 3\,O \longrightarrow 2\,CO + H_2O + 6\,J}$$

und dies sowohl bei einem Übermass wie bei einem Defizit von Sauerstoff. Dass bei einem Defizit von Sauerstoff Jodium und kein HJ auftritt, findet dadurch seine Erklärung, dass HJ sehr leicht oxydiert wird (siehe oben). Noch ein anderer Umstand, wodurch die Oxydation des Jodoforms durch das Licht nicht ganz und gar mit der des Chloroforms zu vergleichen ist, ist der Unterschied in der Dampfspannung. Die Zersetzung findet doch wahrscheinlich in dem Dampf statt, wo $CHCl_3$- oder $CHJ_3$-Moleküle mit Sauerstoffmolekülen zusammentreffen. Bei Jodoform mit der geringeren Dampfspannung ist das Verhältnis im Dampfe ein anderes als bei Chloroform, nämlich günstiger für den Sauerstoff. Dadurch kann dann die Oxydation immer auf gleiche Weise verlaufen, weil im Dampfe der Sauerstoff das Übermass hat, selbst dann, wenn dieser Stoff hinsichtlich der ganzen Quantität Jodoform als Defizit anwesend ist.

## III. Bromoform.

Dass auch Bromoform unter dem Einflusse von Licht und Luft zersetzt wird, kann uns nicht wundern, vorausgesetzt die bekannte Empfindlichkeit des Chloroforms und Jodoforms gegenüber Licht und Luft. Über den Verlauf der Zersetzung selber haben wir in der Literatur aber keine einzige Angabe gefunden. Unsere Versuche haben wohl einige Resultate geliefert, aber es ist uns noch nicht gelungen, eine ganz vollständige Erklärung von dem Prozesse der Zersetzung zu geben.

Durch das Wohlwollen des Herrn Dr. C. Prey sind wir in den Besitz der Resultate seiner vorläufigen Versuche gekommen, welche er ausgeführt hat, um der Zersetzung des Bromoforms unter dem Einflusse von Licht und Luft nachzuspüren. Zu diesem Zwecke

führte er einen Luftstrom durch siedendes Bromoform, welches dem Sonnenlichte ausgesetzt war, und kondensierte die so erhaltenen Zersetzungsprodukte. Er konstatierte das Auftreten von Brom, Bromwasserstoff und einem kristallinischen Körper, den er uns überliess. Dieser Körper war Tetrabromkohlenstoff. Dies ergab sich aus Schmelzpunkt, Siedepunkt, typischem Geruch und Kristallform. Derselbe Körper ist später auch als Umsetzungsprodukt unter dem Einflusse des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur konstatiert worden.

Das Auftreten des Tetrabromkohlenstoffes, dessen Analogon wir beim Chloroform und Jodoform nicht gefunden haben, ist also eine besondere Tatsache. Man kann dieselbe durch die Einwirkung des freien Halogens (Brom) auf das Bromoform erklären. Wirklich erschien denn auch bei einem absichtlich angestellten Versuch, dass die Farbe einer Lösung von Brom in Bromoform, dem Sonnenlichte ausgesetzt, bald erblasst, indem saure Reaktion auftritt und Tetrabromkohlenstoff entsteht, welches nach Verdampfen des Bromoforms als ein kristallinischer Körper zurückbleibt. Dieser Stoff selber verflüchtigt auch sehr schnell.[1]) Folgendes findet also statt:

$$Br + CHBr_3 \longrightarrow CBr_4 + HBr.$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist also das Auftreten von Tetrabromkohlenstoff eine sekundäre Reaktion.

Die primären Reaktionen haben wir gleich wie beim Chloroform und Jodoform studiert. Der Verlauf ist insoweit analog, dass die Produkte, welche bei der Oxydation entstehen, sind: Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Bromwasserstoff und Brom.

Wenn ein Defizit von Sauerstoff anwesend ist, dann entstehen die niedrigen Oxydationsprodukte Kohlenoxyd und Bromwasserstoff in grösserer Quantität; bei einem Übermass von Sauerstoff entstehen überwiegend die höheren Oxydationsprodukte Kohlensäure und Brom. Die Annahme würde rechtmässig sein, dass auch hier das Bromoformmolekül durch Sauerstoff angegriffen wird und anfangs das Kohlenoxybromid entsteht:

$$CHBr_3 + O \longrightarrow COBr_2 + HBr$$

welches leicht gespalten[2]) wird:

$$COBr_2 \longrightarrow CO + 2\,Br.$$

---

1) J. Habermann (Ann. **298**. 1897, S. 366) konstatierte schon diese Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes bei einer Lösung von Brom in Bromoform mit einer Schicht von Kalilauge oder Wasser.

2) Diese Annahme wird unterstützt durch den Umstand des $COBr_2$ nicht — so wie $COCl_2$ es leicht tut — durch Addition aus CO und dem Halogen entsteht. (Emmerling, B. B. **13**, 873.)

Die folgenden Reaktionen können weiter stattfinden:

$$CO + O \longrightarrow CO_2$$
$$2\,HBr + O \longrightarrow H_2O + 2\,Br.$$

Wir fanden aber, dass das Bromoform für sich im luftleeren Raum unter dem Einflusse des Lichtes gespalten wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$CHBr_3 \longrightarrow CBr_2 + HBr.$$

Bei der Berührung mit Wasser wird der hypothetische Stoff ($CBr_2$) aller Wahrscheinlichkeit nach gespalten:

$$CBr_2 + H_2O \longrightarrow CO + 2\,HBr.$$

Auch indem Sauerstoff anwesend ist, kann diese Reaktion bei der Zersetzung die erste sein, welche auftritt und gefolgt wird von einer mehr oder weniger vollständigen Oxydation.

## Versuche.

Gerade wie beim Chloroform und Jodoform ist Bromoform mit einem Übermass (a) und mit einem Defizit (b) von Sauerstoff dem tropischen Sonnenlichte ausgesetzt. Die Röhren enthielten ± 300 *ccm* Sauerstoff. Für völlige Oxydation:

$$4\,CHBr_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 6\,Br_2$$
$$4 \times 253 = 1012\ mg, \quad 5 \times 22{,}3 = 111{,}5\ ccm$$

genügen 300 *ccm* Sauerstoff für 2,73 *g* Chloroform. In die Röhren (a) brachten wir ± 1 *g* und in die Röhren (b) ± 5 *g* Bromoform. Auch wurden einige fast luftleeren Röhre (Inhalt ± 150 *ccm*) mit einer unbestimmten Quantität Bromoform dem tropischen Sonnenlichte ausgesetzt. Das gebrauchte Bromoform wurde absichtlich gereinigt durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, Kristallisation und Vakuumdestillation. Dieses sehr reine Bromoform zeigte ein spezifisches Gewicht von 2,882 (19° C.), während für Bromoform gewöhnlich 2,830 angenommen wird.

Nach der Aussetzung ans Licht zeigte sich in allen Röhren ein durch Brom rotbraun gefärbtes Gas. Ausserdem konstatierten wir, dass beim Öffnen der Röhren das Gas, welches entwich, nebelte und eine saure Reaktion gab. Viel Kohlensäure (Versuch mit Barytwasser) und Kohlenoxyd (Versuch mit verdünntem Blute) waren anwesend.

In den Röhren (a) waren kleine Tröpfchen flüssiges Brom anwesend; in den Röhren (b) war ein Teil des Bromoforms noch unzersetzt geblieben, beim Verdampfen dieses Bromoforms blieb

ein sehr flüchtiger kristallinischer Körper zurück, welcher, wie oben angegeben, als Tetrabromkohlenstoff indentifiziert worden ist.

Die Gasmischung in denjenigen Röhren, in welchen die Zersetzung stattgefunden hat, wurde in ungefähr analoger Weise wie beim Chloroform analysiert.

Mittels einer bekannten Quantität titrierten Barytwassers wird:

1. $CO_2$ gebunden zu $BaCO_3$
2. HBr „ „ $BaBr_2$
3. Br „ „ $BaBr_2 + Ba(OBr)_2$.

Die Titration des Barytwassers, um die total gebundene Menge kennen zu lernen, gab Schwierigkeit, weil beim Zusatz von Säure das lokal freigesetzte Brom oder unterbromige Säure den Indikator angreift und die Beobachtung des Farbenübergangs stört. Deshalb ist hier die Reihenfolge der Einwirkungen geändert worden. An erster Stelle wurde das Bariumkarbonat abfiltriert und ausgewaschen; dann aus dem Filtrat nach Hinzufügung von Kaliumjodid und einem Übermass von titrierter Säure eine dem Brom äquivalente Quantität Jod freigestellt und diese durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Indem also das Halogen unschädlich gemacht war, wurde durch Titration des Übermasses von Säure bestimmt, wieviel Barytwasser anfangs durch Bromwasserstoff und Kohlensäure neutralisiert worden. Das Bariumkarbonat wurde einzeln titriert und durch Subtraktion die Quantität Bromwasserstoff bestimmt. Die Resultate von zwei Versuchen mit einem Übermasse von Sauerstoff waren folgende:

| | a. I. | a. II. |
|---|---|---|
| Quantität Bromoform in Grammen . | 1,0503 | 1,1634 |
| in $^1/_{10}$ Molekülgewicht . | 41,5 | 46,0 |
| $CO_2$ in $^1/_{10}$ aequ. gefunden . . . . | 85,0 | 90,4 |
| berechnet. . . . . | $2\times41{,}5=83{,}0$ | $2\times46=92{,}0$ |
| Br. mittels Titration in $^1/_{10}$ aequ. . . | 114,75 | 126,0 |
| berechnet auf 2 Br . | 83,0 | 92,0 |
| „ „ 3 Br . | 124,5 | 138,0 |
| HBr in $^1/_{10}$ aequ. durch Subtraktion | | |
| gefunden . . . . . | 30,2 | 45,11 |
| berechnet auf 1 HBr. | 41,5 | 46,0 |

Das CO wurde hier nicht quantitativ bestimmt. Wahrscheinlich war nur eine geringe Quantität anwesend, weil die gefundene Menge $CO_2$ der berechneten fast gleichkommt.

Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte in den Röhren mit einem Defizit von Sauerstoff hatte folgendes Resultat:

| | b. I. | b. II. |
|---|---|---|
| $CO_2$ in $^1/_{10}$ aequ. | 112,0 | 209,0 |
| Br mittels Titrat in $^1/_{10}$ aequ. | 132,0 | 99,0 |
| $CO_2$ + HBr in $^1/_{10}$ aequ. | 222.0 | — |
| HBr in $^1/_{10}$ aequ. | 110,0 (durch Subtraktion) | 60,0 (direkt) |
| CO in $^1/_{10}$ aequ. | — | 67,0 |

## Schlussfolgerungen.

Vergleicht man die Resultate, dann ist es klar, dass in den Röhren (a) mit einem Übermasse von Sauerstoff die Oxydation weiter gegangen ist, als in den Röhren (b). In den ersteren war mehr Brom in bezug auf Bromwasserstoff als in den zweiten gebildet, in dem der Kohlenstoff in den Röhren (a) fast vollständig zu $CO_2$ oxydiert worden ist, aber in den Röhren (b) für einen grossen Teil als Kohlenoxyd anwesend war.

Es ist uns wahrscheinlich, dass die beiden Stadien der Zersetzung zwischen der wenigst und meist vollständigen Oxydation liegen und folgende Gleichungen die Reaktionen ausdrücken:

$$CHBr_3 + O \longrightarrow CO + 2\,Br + HBr$$

und $$2\,CHBr_3 + 5\,O \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 6\,Br$$

Augenscheinlich sind aber diese äussersten Reaktionen beim Bromoform nicht so vollkommen. als beim Chloroform zu verwirklichen.

Die Nebenreaktion, wobei Tetrabromkohlenstoff gebildet wird, macht die Sache noch komplizierter.

Die Produkte der Zersetzung bei einem Übermasse von Sauerstoff (Röhren a) nähern sich in hohem Grade dem Verhältnis $CO_2 + 3\,Br$, aber es ist scheinbar noch ein Teil des Broms als Bromwasserstoff anwesend.

Für die weitere Oxydation nach der Reaktion von Richardson beobachtet (l. c.):

$$2\,HBr + O \longrightarrow H_2O + 2\,Br$$

war in den Röhren gewiss Sauerstoff genug anwesend.

Es ist möglich, dass diese letztere Oxydation von einem eintretenden chemischen Gleichgewicht beschränkt wird, aber es ist auch möglich, dass die Zersetzung durch das Sonnenlicht noch nicht beendet ist und die rotbraune Farbe des Röhreninhalts, welche vielleicht viele chemisch aktiven Strahlen zurückhält, stört.

Die Zersetzungsprodukte der zwei geöffneten Röhren (b) sind offenbar sehr verschieden. Beide Röhren enthielten anfangs mehr

als 5 *g* Bromoform, von dem ein grosser Teil unzersetzt geblieben. Dieselben sind gerade unter denselben Umständen belichtet, nur ist die Röhre b II eine geraumere Zeit als b I nach der Beleuchtung im Dunklen aufbewahrt worden, wodurch vielleicht die Zersetzungsprodukte sich geändert haben. Ein Kontrollversuch der Resultate bei den Röhren (b) mittels Berechnung war nicht möglich, weil die Quantität des zersetzten Bromoforms nicht bekannt war und die Nebenreaktion (das Entstehen von Tetrabromkohlenstoff) nicht quantitativ erfolgt ist.

## Die Zersetzung im luftleeren Raum.

Auch die Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Bromoforms in beinahe luftleeren Röhren hat merkwürdige Ergebnisse geliefert. Eine der Röhren, welche, ausgenommen das Bromoform, nur Luft unter sehr geringem Druck enthielt, hat gedient für vorläufige Untersuchung mit dem Erfolg, dass die Anwesenheit des Kohlenoxydes und des Bromwasserstoffes qualitativ nachgewiesen ist, indem die Flüssigkeit, welche nach der Lichtaussetzung rotbraun gefärbt war, eine Menge Brom enthielt (nach Zufügung von K J titriert), welche viel grösser war wie diejenige, die mit der in der Röhre zurückgebliebenen Menge Sauerstoff äquivalent ist.

Diese eigentümlichen Resultate werden teilweise erklärt durch die quantitative Untersuchung einer zweiten luftleeren Röhre, welche ausser Bromoform nur $CO_2$-Gas unter geringer Spannung (± 2 *cm* Quecksilber) enthielt. Angesichts der Anwesenheit anderer oxydierender Körper, welche in Berührung mit KJ auch vielleicht Jod freimachen könnten, wurde diesmal die Quantität Brom in der rotbraun gefärbten Flüssigkeit mittels kolorimetrischer Vergleichung bestimmt mit einer Lösung von Brom in Bromoform bekannter Stärke (Titration mit KJ und Thiosulfat). Dadurch erreichten wir eine Taxation von 15 $^1/_{10}$aequ. Brom, indem später, nach Öffnung der Röhre, eine Quantität von 12 $^1/_{10}$aequ. Brom mittels direkter Titration konstatiert wurden. Die Untersuchung des Gases, in der Röhre anwesend, wurde auf fast analoge Weise ausgeführt wie bei den Kohlenoxyd enthaltenden Gasen der Jodoformröhren beschrieben wurde. Wir fanden:

| | |
|---|---|
| $CO_2$ ursprünglich anwesend . . . | 6,4 *mg* |
| $CO_2$ nach Oxydation über glühendem Kupferoxyd . . . . . . | 60,2 *mg* = 13,7 $^1/_{10}$aequ. |
| $H_2O$ nach Oxydation über glühendem Kupferoxyd . . . . . . | 1,4 *mg* |
| HBr titriert . . . . . . . . . . | 47,0 $^1/_{10}$aequ. |

Es darf angenommen werden, dass die geringe Menge von $CO_2$, welche mit einer Spannung von ± $^1/_{50}$ Atm. übereinstimmt, kein Produkt der Oxydation war, sondern schon vor der Aussetzung ans Licht in der Röhre anwesend war.

Die Hauptprodukte der Zersetzung sind offenbar CO und HBr, denn die Quantität $H_2O$ (1,4 *mg*), welche nach der Oxydation über glühendem Kupferoxyd gefunden wurde, ist zu wenig, um dafür die Anwesenheit einer flüchtigen, Wasserstoff haltenden Verbindung als bewiesen zu erachten.

Jedoch ist es unmöglich, dass in der Röhre nach der Zersetzung durch das Licht das CO in freiem Zustande anwesend war, und wohl auch der Grund, dass Sauerstoff in dieser Röhre fast fehlte.

In Anbetracht der Bildung des Bromwasserstoffs liegt es auf der Hand, dass beim Bromoform ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, folgende Zersetzung stattfindet:

$$CHBr_3 \longrightarrow CBr_2 + HBr.$$ [1]

Wenn diese Zersetzungsprodukte bei der Untersuchung in Berührung kommen mit dem Wasser der Waschflasche, wird der hypothetische Körper $CBr_2$ unmittelbar zersetzt:

$$CBr_2 + H_2O \longrightarrow CO + 2\,HBr$$

mit dem Erfolge, dass die Endprodukte sind:

$$CO + 3\,HBr.$$

Das gefundene Verhältnis (13,7 : 47) entspricht ziemlich genau dem von uns vorausgesetzten 1 : 3.

Noch nicht klar ist das Entstehen von einer Quantität Brom (12 $^1/_{10}$aequ.), welche gewiss nicht der Oxydation von Spuren Sauerstoff, vielleicht in der Röhre zurückgeblieben, angerechnet werden darf. Es muss dafür eine spontane Abspaltung von Brom angenommen werden unter Bildung eines neuen Körpers, z. B.

$$CHBr_2 - CHBr_2.$$

Inbezug hierauf ist aber der Inhalt der Röhre noch nicht untersucht worden.

Nur ist noch konstatiert worden, dass das zurückgebliebene Bromoform ein geändertes spezifisches Gewicht besass. Nachdem es namentlich von beigemischtem Brom befreit worden war, zeigte es ein spezifisches Gewicht von 2,872 bei 19° C., während das reine Bromoform bei derselben Temperatur 2,882 hat.

---

1) Wir behalten uns vor, diese Annahme näher zu unterstützen und die genannte Zersetzung weiter zu studieren.

Nach der Verdampfung einer Portion zeigte es kein sichtbares Residuum von Tetrabromkohlenstoff.

## IV. Übersicht der Resultate der Untersuchung des Chloroforms, Bromoforms und Jodoforms.

Zum Schlusse möchten wir kurz unsere Ergebnisse zusammenfassen, erhalten bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte der drei analogen Methanderivate $CHCl_3$, $CHBr_3$ und $CHJ_3$, und dieselben im Zusammenhang miteinander betrachten.

Die konstatierten Zersetzungsprodukte sind meistens verschieden nach Verhältnis der Quantität Sauerstoff; d. h. ob ein Defizit oder ein Übermass von Sauerstoff anwesend war.

So fanden wir:

| | bei einem Übermass von Sauerstoff | bei einem Defizit von Sauerstoff |
|---|---|---|
| Chloroform . . | $CO_2$ Cl $H_2O$ | $COCl_2$ HCl |
| Jodoform . . | CO $CO_2$ J $H_2O$ | CO $CO_2$ J $H_2O$ |
| Bromoform . . | (CO) $CO_2$ Br $H_2O$ HBr | CO $CO_2$ $CBr_4$ Br HBr ($H_2O$?) |

Hervorragend ist es, dass die Anwesenheit des Kohlenoxyds bei den Zersetzungsprodukten des Chloroforms niemals konstatiert worden ist; beim Jodoform tritt es aber immer auf, auch bei einem Übermass von Sauerstoff; während beim Bromoform nur nach der Lichtzersetzung mit einem Defizit von Sauerstoff eine grosse Quantität CO gefunden worden ist.

In dieser Hinsicht hält das Bromoform gerade die Mitte zwischen $CHCl_3$ und $CHJ_3$, wie — nach Analogie mit den Eigenschaften der drei Halogene — zu erwarten ist.

Die Erklärung dieser Tatsachen könnte zweierlei sein:

Erstens ist es möglich, dass von den primär entstandenen Produkten: $COCl_2$, $COBr_2$ und $COJ_2$, das letztere am wenigsten stabil ist und leicht in CO und $J_2$ gespalten wird, indem $COCl_2$ nicht zersetzt wird und $COBr_2$ in dieser Hinsicht dazwischen steht.[1])

Zweitens möchte dem katalytischen Einflusse der Halogene und Halogenwasserstoffsäure auf den Prozess

$$CO + O \longrightarrow CO_2$$

mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden.

1) Emmerling, der einzige Forscher, der das $COBr_2$ bereitet hat (Ber. d. D. Ch. Ges. **13** S. 873) bemerkt, dass das $COBr_2$ im Unterschied des Phosgens nicht aus CO und Br zu erhalten ist, eine Tatsache, welche unsere Annahme der leichteren Zersetzlichkeit stützt.

Wenn diese katalytische Wirkung besteht (siehe oben), so sieht es aus, dass Chlor in dieser Hinsicht den kräftigsten, Jod den schwächsten Einfluss ausübt.

Auch das Entstehen von Bromwasserstoff ist bemerkenswert. Bei der Zersetzung mit einem Defizit von Sauerstoff tritt beim Chloroform nur die Halogenwasserstoffsäure, beim Jodoform nur das Halogen auf; beim Bromoform entstehen aber beide nebeneinander. Auch in dieser Hinsicht steht es zwischen $CHCl_3$ und $CHJ_3$.

Aber auch wenn die Zersetzung in einem Übermasse von Sauerstoff stattfindet, wird von uns HBr neben Br gefunden; dies war beim $CHCl_3$ und $CHJ_3$ unter diesen Umständen nicht der Fall.

Schliesslich ist das Auftreten von $CBr_4$ bei der Zersetzung des Bromoforms durch das Licht eine spezifische Eigenschaft, denn weder beim Chloroform, noch beim Jodoform sind analoge Produkte gefunden.

Es ist bewiesen, dass der Tetrabromkohlenstoff beim Lichteinfluss leicht aus Bromoform und Brom entsteht und es ist deswegen vielleicht ein sekundäres Produkt des Einflusses der Sonnenstrahlen auf Bromoform.

Damit der gegenseitige Vergleich des Chloroforms, Bromoforms und Jodoforms vollständiger würde, haben wir die beiden Einflüsse, welche die genannten Zersetzungen verursachen, d. h. Licht und Luft, zu trennen versucht.

Jenseits ist die Eiwirkung des Sonnenlichtes studiert, indem die Luft (Sauerstoff) soweit wie möglich entfernt war; diesseits haben wir die Luft einwirken lassen bei einer Steigerung der Temperatur (bis 100° C.), indem die Einwirkung des Sonnenlichtes ausgeschlossen war.

Bei der Einwirkung vom Lichte allein (die gebrauchten Röhren waren so gut wie luftleer) fanden wir folgendes:

a) Chroroform wird gar nicht zersetzt;

b) Jodoform, das um so viel lichtempfindlicher ist als Chloroform, wird durch die sporadisch anwesende Luft zersetzt, aber es findet keine spontane Zersetzung statt;

c) Bromoform wird spontan zersetzt bei der Aussetzung ans Licht, welche Zersetzung wahrscheinlich besteht in einer Spaltung, wobei Dibromkohlenstoff und Bromwasserstoff auftreten, in welcher Hinsicht es, dem Chloroform und Jodoform gegenüber, allein steht.

Die Einwirkung der Luft, wie gesagt mit Steigerung der Temperatur und Ausschliessung des Sonnenlichtes, ist vorgenommen auf solche Weise, dass wir die Präparate in zugeschmolzenen gläsernen

Röhren in einem lebhaft siedenden Wasserbade aufgehangen haben, in dem dieselben durch Umwickelung vor Licht geschützt waren.

Aus diesem Verfahren ergab sich:

a) Jodoform ist am meisten empfindlich, denn schon nach einer Viertelstunde war eine violette Farbe zu sehen, und nach einer Stunde hatte sich merkbar Jod abgesetzt.

b) Bromoform ist weniger empfindlich, denn dieses zeigte erst nach etwa einer Stunde eine schwachgelbe Farbe von freiem Brom, saure Reaktion (HBr) und Präzipitation mit Silbernitrat;

c) Chloroform ist das am wenigsten empfindliche für Steigerung der Temperatur und Anwesenheit von Luft, denn nach etwa vier Stunden war keine Salzsäure entstanden; mit Silbernitrat fehlte jede Reaktion.

In dieser Hinsicht gibt es also eine steigende Empfindlichkeit bei den drei Methanderivaten.

Welche Reaktionsprodukte genau bei blosser Steigerung der Temperatur mit und ohne Luft entstehen, behalten wir uns vor später nachzuprüfen.

## V. Chloralhydrat.

Die Zersetzung des Chloralhydrates unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ist eine nicht sehr bekannte Tatsache, denn es gelang uns nicht, Anweisungen oder Untersuchungen darüber in der Literatur aufzufinden; nur einige Arzneibücher[1]) fordern den Schutz desselben vor Licht beim Aufbewahren.

Oberflächliche Beobachtung zeigt schon, dass das Chloralhydrat durch direktes Sonnenlicht verändert wird; wenn nämlich Chloralhydrat in einer Flasche den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so verflüchtigt es sich allmählich und beim Öffnen sind Salzsäuredämpfe durch ihre saure Reaktion und Nebelbildung in der Luft leicht nachzuweisen.

Damit wir die Zersetzung besser studieren konnten, füllten wir einige gläserne Röhren von etwa 275 *ccm* mit Mischungen von Chloralhydrat und einem Übermass von Sauerstoff, und einige andere mit Chloralhydrat und einem Defizit von Sauerstoff.

Der Prozess mit einem Übermass von Sauerstoff, bei welchem totale Oxydation stattfindet, wird ausgedrückt durch folgende Gleichung:

1) Namentlich das französische, belgische, amerikanische und österreichische Arzneibuch.

$$2\,CCl_3 \cdot CH \cdot O \cdot H_2O + 7\,O \longrightarrow 4\,CO_2 + 3\,H_2O + 6\,Cl$$
$$2 \times 165{,}5 = 331\,mg \qquad\qquad 3^1/_2 \times 22{,}3 = 78\,ccm$$

und folglich genügen 250 *ccm* zur vollständigen Oxydation von 1,060 *g* Chloralhydrat.

Folgende Versuche wurden ausgeführt:

In einige Röhren wurde etwas weniger als 1,060 *g* Chloralhydrat gebracht, in einige andere etwa 2 *g*, damit die entstehenden Oxydationsprodukte bei verschiedenen Sauerstoffmengen sowohl qualitativ als quantitativ nachgewiesen werden könnten.

Schliesslich wurde auch etwa 5 *g* Chloralhydrat in einige 150 *ccm* fassende Röhren gebracht, diese fast luftleer gemacht und zugeschmolzen.

Auch diese Röhren wurden den tropischen Sonnenstrahlen, damit die Reaktion rascher fortschreiten konnte, ausgesetzt, und an 32 Sonnentagen (jeden Tag von 10 bis $3^1/_2$ Uhr) geöffnet.

## Qualitative Prüfung.

Auf den ersten Anblick erwies es sich, dass in den Röhren (a) mit einem Übermass von Sauerstoff weder feste, noch flüssige Materie übrig geblieben war, sondern dass der ganze Raum mit einem grüngelben Gas, offenbar Chlorgas, angefüllt war. Weiter war auch $CO_2$ (Präzipitation und Barytwasser) und HCl (saure Reaktion und weisse Nebel) leicht nachzuweisen.

Die Röhren (b) mit einem Defizit von Sauerstoff enthielten nebst einer lichtbraunen Flüssigkeit, welche aus zwei nicht mischbaren Schichten bestand, ein farbloses Gas, welches, wie nachgewiesen wurde, eine Mischung von Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd (Blutprüfung) war.

In den fast luftleeren Röhren (c) war das Chloralhydrat gleichfalls teils verflüssigt, teils in ein farbloses Gas verwandelt.

Bei Zimmertemperatur war der Druck dieses Gases erheblich grösser als 760 *mm*. Es bestand hauptsächlich aus HCl und CO und nur sehr wenig $CO_2$.

Wenn man annimmt, dass die geringe Quantität $CO_2$ in letzterem Falle aus der noch anwesenden Luft und CO gebildet worden ist, dann sind folgende Zersetzungsprodukte qualitativ nachgewiesen:

a) Bei einem Übermass von $O_2$ . . $Cl \cdot H_2O \cdot CO_2 \cdot HCl$
b) Bei einem Defizit von $O_2$ . . . $CO_2 \cdot HClCO$
c) Ohne $O_2$ . . . . . . . . . . $HClCO$

Das Wasser wurde nachgewiesen beim Abkühlen der Röhren (a); dabei entstanden Chlorhydratkristalle.

## Quantitative Prüfung.

Die quantitative Untersuchung der Röhren (a) geschah analog wie beim Chloroform und Bromoform durch Behandlung mit einem Übermass von Barytwasser.

Eine Röhre auf ungeändertes Chloralhydrat (bzw. Chloroform) geprüft gab eine deutliche Isonitrilreaktion.

Damit wir sehen könnten, wie weit diese Quantität unsere Berechnung drückte, wurde das sämtliche nichtorganische Chlor in einer Röhre bestimmt, gerade wie beim Chloroform, d. h. Aufnehmen mit Barytwasser, Reduzieren mit $SO_2$ und Präzipitieren mit $AgNO_3$.

Das so entstandene Chlorsilber war fast dem berechneten gleich: die Zersetzung war folglich so gut wie vollständig gewesen. Das Resultat der quantitativen Analyse von zwei Röhren war:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Chloralhydrat in Grammen | 1,0204 | 1,0138 |
| „ „ $^1/_{10}$ aequ. Milligrammen | 61,65 | 61,25 |
| $CO_2$ in $^1/_{10}$ aequ. gefunden | 247,0 | 240,8 |
| berechnet | 246,6 | 245 |
| Cl in $^1/_{10}$ aequ. gefunden | 96,5 | 142,6 |
| HCl in $^1/_{10}$ aequ. gefunden durch Subtraktion | 103,5 | 20,6 |
| AgCl aus $^1/_9$ Teil in Milligrammen | 288,5 | — |
| berechnet | 294,9 | — |

Bei der quantitativen Prüfung der Röhren (b), mit Defizit von Sauerstoff, wurde in dem anwesenden Gase nach Absorption mit Barytwasser das Verhältnis zwischen $CO_2$ und HCl bestimmt. Kohlenoxyd wurde qualitativ (Blutversuch) nachgewiesen. Die gefundenen Verhältnisse zwischen HCl und $CO_2$ waren nicht übereinstimmend; weil aber keine quantitative Bestimmung des CO gemacht ist, haben diese Analysenzahlen keinen grossen Wert. Nur ist hieraus zu schliessen, dass das Verhältnis zwischen $CO_2$ und CO auch ein wechselndes ist.

Die quantitative Untersuchung der luftleeren Röhren (c) bezweckte hauptsächlich nebst HCl die Quantitäten CO und $CO_2$ zu bestimmen.

Damit der Gasdruck in der Röhre den der Atmosphäre nicht überstieg, wurde die Röhre in eine Mischung von fester Kohlensäure und von Aceton gebracht und nach Abkühlung die Röhre geöffnet und durch allmähliches Steigern der Temperatur das Gas durch folgende Apparate geführt:

1. eine Waschflasche mit Wasser zur Absorption von HCl;
2. eine mit Schwefelsäure (98 pCt.) zur Absorption der Chloralhydratdämpfe;

3. einem Kaliapparat zur Absorption von $CO_2$;
4. einem Chlorcalciumapparat, um das Gas zu trocknen;
5. eine gläserne Röhre mit glühendem Kupferoxyd zur Oxydation des Kohlenoxyd und möglich anwesender organischer Gase;
6. ein erhitztes Porzellanschiffchen mit elementarem Silber, damit möglich anwesendes Halogen beseitigt würde;
7. einem Chlorcalciumapparat zur Absorption von gebildetem Wasser;
8. einem Kaliapparat zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds.

Die im Wasser aufgefangene Salzsäure brauchte 42 *ccm* $^1/_{10}$ N.-Lauge.

Der Kaliapparat zur Absorption eventueller Kohlensäure war um 1,8 *mg* vermehrt.

Das Porzellanschiffchen mit elementarem Silber hatte nicht im Gewicht zugenommen und das Silber war gerade wie vorher klar löslich in verdünnter Salpetersäure, folglich war kein chlorhaltiges Gas (besonders $CHCl_3$) anwesend.

Der Chlorcalciumapparat nach der Verbrennungsröhre hatte nicht im Gewicht zugenommen, infolgedessen war kein Wasser aufgenommen und also kein Kohlenwasserstoff usw. anwesend.

Der jetzt kommende Kaliapparat hatte um 103 *mg* zugenommen; diese Quantität rührt von dem CO, bei der Lichtzersetzung entstanden, her.

## Schlussfolgerungen.

Die Erklärung der letzten Versuche (c) ist die einfachste. Das gefundene $CO_2$ (1,8 *mg*) stimmt mit dem in der Röhre hinterlassenen Sauerstoff völlig überein. Die Röhre hatte einen Inhalt von 150 *ccm* und erhielt Luft unter einem Druck von etwa 20 *mm* (Quecksilber), also ungefähr 1 *ccm* Sauerstoff von atmosphärischem Druck. Dieser Sauerstoff gibt bei Oxydation von CO 1 *ccm* $CO_2$, d. h. 2 *mg*.

Übrigens hat also eine spontane Lichtzersetzung stattgefunden in CO und HCl.

Chloralhydrat wird folglich unter dem Einflusse des Lichtes, ohne Sauerstoff gespalten, nach der Gleichung

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO.$$

Wiefern dieses Verhältnis des HCl und CO beim Experiment zurückgefunden ist, ergibt sich aus folgender Berechnung:

Die enthaltene $CO_2$ — der Luftoxydation zugeschrieben — stimmt $\frac{1,8 \cdot 3 \cdot 10}{44 \cdot 2} = 0,6$ *ccm* $^1/_{10}$ N.-HCl. überein.

Die restierende Salzsäure, d. h. 41,4 *ccm* $^1/_{10}$ N. = 41,4 $^1/_{10}$ Molekülmilligramm HCl, gehört zu dem anwesenden CO, welches gefunden ist in der Form von $CO_2$ : 103 *mg* oder $\frac{103}{44} = 2{,}34$ Molekülmilligramm = 2,34 $^1/_{10}$ Molekülmilligramm CO.

Das experimentelle Verhältnis $\frac{HCl}{CO}$ ist also $\frac{41{,}4}{23{,}4} = \frac{3}{1{,}7}$; das aus der Gleichung berechnete: $\frac{3}{2}$.

Dieses Resultat ist gewiss zu verbessern, aber es genügt doch ohne Zweifel zum Beweis für den oben beschriebenen Vorgang für spontane Abspaltung unter dem Einflusse des Lichtes.

Auch in den Röhren, in denen die Lichtzersetzung stattfand mit einem Defizit von Sauerstoff, hat diese spontane Reaktion Einfluss ausgeübt.

Nebst diesen ist auch ein grosser Teil des CO zu $CO_2$ oxydiert. Der Vorgang könnte z. B. wie folgt erklärt werden:

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2\,O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO_2.$$

Diese Oxydation könnte frei vom ersten Verlauf stattfinden, es ist aber auch möglich, dass das anfangs entstehende CO später zu $CO_2$ oxydiert worden ist:

$$CO + O \longrightarrow CO_2.$$

Obgleich diese Oxydation nicht an und für sich auf diese Weise stattfindet, wie Remsen und Southworth (l. c.) zeigten, ist es doch vielleicht möglich, dass das anwesende HCl als Katalysator die Oxydation verursacht.

Jedenfalls haben wir folgende Reaktionen:

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO$$
$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2\,O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO_2,$$

welche aber in wechselndem Verhältnis stattfinden können, wie wir gefunden haben, und deren Ursache man teils der unvollständigen Oxydation, teils dem verschiedenen Verhältnisse des Sauerstoffs zu Chloralhydrat zu verdanken hat.

In den Röhren (a) mit einem Übermass von Sauerstoff war die Oxydation ziemlich weiter gegangen, und haben wir folgende Vorgänge gefunden:

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2\,O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO_2$$
$$2\,CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + JO \longrightarrow 3\,H_2O + 6\,Cl + 2\,CO_2.$$

Der Kohlenstoff ist quantitativ als $CO_2$ zurückgefunden, das Chlor als HCl und freies Cl. Merkwürdigerweise war kein Kohlen-

oxyd zu zeigen. Also sollte entweder die spontane Zersetzung nicht stattgefunden haben infolge der viel grösseren Geschwindigkeit an Zersetzung durch Oxydation oder wahrscheinlicher die sekundäre Oxydation der CO war eine vollständigere.

Weiter ist sehr wohl möglich, dass nach Beendigung der Oxydation zu HCl und $CO_2$ die Chlorwasserstoffsäure durch den Einfluss des Lichtes zu Chlor oxydiert worden ist, gerade wie Richardson (l. c.) zeigte.

Vielleicht entsteht ein Gleichgewicht zwischen HCl und Cl diesseits, O und $H_2O$ jenseits

$$2\,HCl + O \rightleftarrows H_2O + 2\,Cl,$$

welche Möglichkeit von Richardson (l. c.) nicht klar ausgesetzt worden ist.

Vermutlich aber ist die Oxydation wegen einer zu geringen Menge Sauerstoff nicht beendet und es entstehen, wie beim $CHCl_3$, schliesslich nur Cl, $CO_2$ und $H_2O$.

Jedenfalls könnten wir aus den gemachten Versuchen schliessen, dass bei der Lichtzersetzung des Chloralhydrats mit zunehmendem Zutritt von Sauerstoff hintereinander folgende Reaktionen stattfinden:

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO$$

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2\,O \longrightarrow 3\,HCl + 2\,CO_2$$

$$2\,CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + JO \longrightarrow 3\,H_2O + 6\,Cl + 4\,CO_2.$$

## VI. Der Einfluss des Gasglühlichts auf einige pharmazeutische Präparate.

Zwar enthält das Gasglühlicht die chemisch aktiven Strahlen in viel geringerem Masse wie das Sonnenlicht, doch erschien es uns angemessen, bei einigen sehr lichtempfindlichen Präparaten auch den Einfluss dieser Lichtquelle zu studieren. Ausser Chloroform, Bromoform, Jodoform und Chloralhydrat sind auch noch Resorcin und Pyrogallol der Einwirkung der Auerlichtstrahlen ausgesetzt worden. Die eingetretenen Zersetzungen sind nur in qualitativer Hinsicht von uns untersucht.

Die verschiedenen Körper wurden in kleinen, mit Wasserdampf gereinigten Flaschen, teils von weissem, teils von braunem (sogenanntem inaktinischem) Glas eingeschlossen und die Glasstöpsel wurden durch Pergamentkappen und mit Hilfe von geschmolzenem Paraffin luftdicht verschlossen, damit keine Gasverbrennungsprodukte in die Flaschen eindringen konnten. Alle diese Flaschen wurden

auf gleiche Entfernung von nahezu 10 *cm* von der Lichtquelle aufgehängt und der ganze Versuch in einem dunklen Zimmer vorgenommen, damit der Einfluss des Sonnenlichtes ausgeschlossen war. Die Zeitdauer der Exposition war am längsten 478 Stunden, in einzelnen Fällen auch kürzer. Die Temperatur der Flaschen während des Versuchs war im Mittel 40° C. Wenn es nötig schien, sind auch Proben der Substanz während derselben Zeitdauer im Dunkeln (im Trockenschrank) derselben Temperatur ausgesetzt worden, um möglichst eintretende Änderungen durch die Temperaturerhöhung allein konstatieren zu können.

Chloroform, vorher durch mehrmaliges Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure ganz von Alkohol befreit und darauf durch Destillation über Chlorcalcium getrocknet, wurde nicht verändert. Weder hatte es eine saure Reaktion, noch gab es mit Silbernitrat einen Niederschlag.

Bromoform, das in gleicher Weise gereinigt worden war wie das Präparat, das dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, hatte auch bei der Exposition in weissem Glas am Auerlicht sich geändert. Die Farbe war hellrotbraun geworden und nach dem Schütteln mit Wasser zeigte dieses stark saure Reaktion von HBr. Dagegen war das Präparat in braunem (inaktinischem) Glas vollkommen farblos geblieben und zeigte keine saure Reaktion.

Jodoform in trockenem Zustande hatte auch in weissem Glas, dagegen nicht in braunem Glas, eine deutliche Änderung erlitten. Im ersten Fall zeigten sich kleine Kriställchen des Jods an der Glaswand und wurde Kaliumjodidlösung beim Schütteln mit dem Präparat gelb gefärbt.

Viel bedeutender war indes die Änderung, welche sich bei einer 5prozentigen alkoholischen Lösung des Jodoforms vollzogen hatte. Nach der Exposition war die Lösung in weissem Glas dunkelrotbraun gefärbt, während auch in braunem Glas dieselbe Farbe sich zeigte mit nur wenig geringerer Intensität. Also war in diesem Falle die schützende Wirkung des braunen (sogenannten anaktinischen) Glases offenbar sehr unzureichend gewesen. Damit der Einfluss der erhöhten Temperatur auf die Umsetzung eliminiert wurde, haben wir in diesem Fall während derselben Zeit dieselbe Lösung im Dunkeln bei 40° C. aufbewahrt und konstatierten, dass auch diese Lösung sich braun färbte, dass aber die Intensität der durch Jod verursachten Farbe eine fünfmal geringere war. Der Einfluss des Auerlichts war also auch in diesem Falle ein sehr ansehnlicher gewesen. Selbst bei einer anderen alkoholischen Jodoformlösung, die auf einer Entfernung von etwa drei Metern von der Lichtquelle während einiger Tage dem Auerlicht exponiert worden

war, zeigte sich eine deutliche Zersetzung bei Vergleich mit derselben Lösung, welche im Dunkeln aufbewahrt wurde.

Chloralhydrat hatte offenbar unter dem Einfluss des Glühlichtes eine geringe Zersetzung erlitten. Namentlich zeigte die wässerige Lösung eine geringe Reaktion mit Silbernitrat, der Anwesenheit von Spuren Salzsäure zufolge.

Resorcin und Pyrogallol zeigten eine geringe Farbeänderung, die auf die Stellen beschränkt war, wo die Kriställchen die Glaswand berührten. Diese lokalisierte Zersetzung wurde noch auf andere Weise konstatiert, namentlich durch die, den grössten Teil des Präparats aus der Flasche zu schütten und das Wenige, das sich an die Glaswand anheftete, in wenig Wasser zu lösen. Diese wässerige Lösung war bei Resorcin hellbraun, bei Pyrogallol dunkelbraun gefärbt, während die Lösungen des ursprünglichen Präparates nahezu farblos waren.

Es ist nicht unmöglich, dass die Zersetzung nur dadurch auf die Aussenseite beschränkt war, dass die Lichtstrahlen nicht ins Innere des Präparats durchgedrungen. Wahrscheinlich aber hat hier auch die Glaswand selber eine Rolle gespielt. Denn wenn Pyrogallol im Dunkeln während acht Monaten in einer ganz sauberen Flasche aufbewahrt worden war, zeigte sich auch ein geringer brauner Anflug am Glas und dieser löste sich ebenfalls mit brauner Farbe in Wasser. Man darf also annehmen, dass der Einfluss des Lichtes und die geringe alkalische Reaktion des Glases zusammen die Zersetzung hervorgerufen haben.

Die beschriebenen Versuche haben jedenfalls gezeigt, dass auch das Auersche Glühlicht in einigen Fällen einen zersetzenden Einfluss auf pharmazeutische Präparate ausüben kann und dass also der Apotheker sich auch vor dieser Lichtquelle zu hüten hat. Obgleich die Aktivität dieser Strahlen eine unvergleichbar viel geringere ist als die der Sonnenstrahlen, so lässt die grosse Empfindlichkeit einzelner Körper für das Glühlicht eine spezifische Wirkung dieser Lichtquelle nicht unmöglich erscheinen.

Pharm.-chem. Laborat. der Universität Amsterdam. Juli 1905.

## 547. O. Anselmino-Greifswald: Über die Salzbildung von aromatischen Basen mit Dikarbonsäuren.

(Zweite Mitteilung.)

Eingegangen am 24. November 1905.

Im Anschluss an eine frühere Mitteilung[1]) über den gleichen Gegenstand habe ich das Verhalten einer weiteren Reihe von aromatischen Basen gegen Oxalsäure und Bernsteinsäure in bezug auf die Salzbildung untersucht.

Die einzelnen Basen zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten, doch lässt sich in der Bildungsmöglichkeit und der Beständigkeit der Salze keine Gesetzmässigkeit erblicken und die Absicht, daraus ein Kriterium für die relative Stärke der verschiedenen Basen oder wenigstens Gruppen von Basen abzuleiten hat sich nicht verwirklichen lassen.

Bei der weiteren Durchsicht der Literatur fand ich noch folgende hierher gehörigen Salze, ausschliesslich Oxalate:

Kubel[2]): neutrale oxalsaure Anthranilsäure.
Hofmann[3]): nur saures oxalsaures p-Chloranilin.
Hofmann[4]): nur neutrales oxalsaures p-Bromanilin.
Hofmann[5]): saures oxalsaures p-Jodanilin.
Muspratt und Hofmann[6]): saures oxalsaures m-Nitranilin.
Mühlhäuser[7]): saures oxalsaures o-Quisidin.
Zinin[8]): saures und neutrales α-Naphthylamin.
Schraube[9]): saures und neutrales p-Nitrosodimethylanilin.
Claus und Roques[10]): oxalsaures Propylanilin.
Förster[11]): neutrales oxalsaures Äthyl-o-phenetidin.
O. Fischer[12]): neutrales oxalsaures p-Nitrosoanilin.

1) Diese Berichte **13**, 494 (1903).
2) Ann. **102**, 236 (1857).
3) Ann. **53**, 22 (1845).
4) Ann. **53**, 43 (1845).
5) Ann. **67**, 61 (1873).
6) Ann. **57**, 215 (1846).
7) Ann. **207**, 239 (1881).
8) J. pr. Ch. **27** 147 (1872).
9) Ber. chem Ges. **8**, 616 (1875).
10) Ber. chem. Ges. **16**, 912 (1883).
11) J. pr. Ch. [2] **21**, 356 (1870).
12) Ann. **286**, 151 (1895).

O. Fischer[1]): saures oxalsaures p-Nitrosoäthylanilin.

Fittig, Ahrens und Mattheides[2]): neutrales oxalsaures 6-Nitro-1-3-4-xylidin.

Meine eigenen Untersuchungsresultate fasse ich der Kürze halber in folgender Tabelle zusammen; die ersten sechs Spalten beziehen sich auf Oxalsäure, die letzte auf Bernsteinsäure. Die drei ersten Spalten zeigen an, welche Salze gebildet werden, ob bei beliebigen Mengen der Komponenten nur saure Salze (1), nur neutrale (2) oder je nach dem Mengenverhältnis entweder saure oder neutrale Salze (3). Die 4., 5. und 6. Spalte zeigt das Verhalten der sauren

| Basen | Oxalate | | | | | | Succinate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | nur sauer | nur neutral | sauer und neutral | saures Salz beim Kochen mit Alkohol | | | |
| | | | | bleibt sauer | wird neutral | kondensiert | |
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
| Anilin | . | . | + | . | + | . | + |
| o-Toluidin | . | . | + | . | + | + | + |
| m-Toluidin | . | . | + | + | . | . | . |
| p-Toluidin | . | . | + | + | . | . | + |
| o-Anisidin | + | . | . | . | . | + | + |
| p-Anisidin | . | . | + | . | + | . | + |
| p-Phenetidin | . | . | + | . | + | . | . |
| as. m-Xylidin | . | + | . | . | . | . | + |
| Pseudocumidin | . | . | + | + | . | . | . |
| o-Amidobenzoësäure | . | + | . | . | . | +[3]) | . |
| m-Amidobenzoësäure | . | + | . | . | . | . | . |
| p-Amidobenzoësäure | . | . | + | . | + | . | . |
| m-Nitranilin | + | . | . | . | . | + | . |
| p-Nitranilin | . | . | . | . | . | + | . |
| $\alpha$-Naphtylamin | . | . | + | . | + | + | . |
| $\beta$-Naphtylamin | . | . | + | . | + | + | + |

1) Ann. **286**, 156 (1895).
2) Ann. **147**, 19 (1868).
3) In diesem Falle wird natürlich das Neutralsalz kondensiert.

Oxalate bei Kochen mit Alkohol; entweder bleibt das Salz sauer (4) oder es wird neutral (5), wobei die äquivalente Menge freie Säure auftritt, die bei langem Kochen verestert wird, oder endlich es tritt Kondensation ein (6). Im letzten Fall ist wiederum ein grosser Unterschied bei den einzelnen Basen zu bemerken, es kann die zweite Karboxylgruppe als solche bestehen bleiben und mit dem zweiten Molekül Base abgesättigt sein, oder sie ist der Salzbildung mit derselben Base nicht mehr fähig, oder sie kann wie bei m- und p-Nitranilin auch verestert werden. Dann aber geht sicher zuerst eine Veresterung der Säure voraus, und die Base wirkt, indem sie den Ester partiell spaltet. (Siehe Tabelle auf S. 423.)

Von allen Basen habe ich, wenn sie überhaupt mit Bernsteinsäure Salze gaben, nur saure Succinate erhalten. Als besonders auffallend möchte ich aus der Tabelle hervorheben, dass o-Anisidin zwar kein neutrales Oxalat gibt, aber ein Succinat und dass es mir nicht gelingen wollte, wie es doch aus dem übrigen Verhalten zu erwarten war, ein einwandsfreies bernsteinsaures Salz von p-Phenetidin, Pseudocumidin und α-Naphtylamin darzustellen.

Völlig gleiches Verhalten zeigen Anilin und p-Anisidin, o-Toluidin und β-Naphtylamin, p-Phenetidin und p-Amidobenzoësäure.

Orientierende Versuche haben gezeigt, dass die verseifende Wirkung der Basen auf Oxalsäurediäthylester eine nach Zeit und Temperatur verschiedene ist und vielleicht lässt sich die Eigenschaft zur Aufstellung einer Aziditätsreihe wenigstens der primären aromatischen Basen verwenden.

## Oxalate.

Saures oxalsaures o-Toluidin. Schmelzpunkt 171°. 0,1574 *g* Substanz : 10,0 *ccm* N (16°, 744 *mm*).

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. N 7,11. Gef. N 7,25.

Neutrales oxalsaures o-Toluidin. Schmelzpunkt 167°. 0,2242 *g* Substanz : 17,8 *ccm* N (13°, 777 *mm*).

$C_{16}H_{20}O_4N_2$, Ber. N 9,21. Gef. N 9,67.

Neutrales oxalsaures as. m-Xylidin. Schmelzpunkt 167°. 0,2820 *g* Substanz : 20,6 *ccm* N (16°, 764 *mm*).

$C_{18}H_{24}O_4N_2$. Ber. N 8,43. Gef. N 8,56.

Saures oxalsaures Pseudocumidin. Schmelzpunkt 179°. 0,2000 *g* Substanz : 11,0 *ccm* N (15°, 777 *mm*).

$C_{11}H_{15}O_4N$. Ber. N 6,22. Gef. N 6,59.

Neutrales oxalsaures Pseudocumidin. Schmelzpunkt 183°. 0,1710 *g* Substanz : 11,7 *ccm* N (15°, 777 *mm*).

$C_{20}H_{28}O_4N_2$. Ber. N 7,78. Gef. N 8,02.

Neutrale oxalsaure m-Amidobenzoesäure. Schmelzpunkt 246°. 0,2860 *g* Substanz : 19,2 *ccm* N (15°, 754 *mm*).

$C_{16}H_{16}O_8N_2$. Ber. N 7,70. Gef. N 7,80.

Saure oxalsaure p-Amidobenzoesäure. Schmelzpunkt >275°. 0,1153 *g* Substanz : 6,5 *ccm* N (15°, 754 *mm*).

$C_9H_9O_6N$. Ber. N 6,17. Gef. N 6,55.

Neutrale oxalsaure p-Amidobenzoesäure. Schmelzpunkt >275°. 0,2726 *g* Substanz : 18,8 *ccm* N (16°, 754 *mm*).

$C_{16}H_{16}O_8N_2$. Ber. N 7,70. Gef. N 8,00.

Saures oxalsaures p-Phenetidin. Schmelzpunkt 201°. 0,1758 *g* Substanz : 9,5 *ccm* N (14°, 748 *mm*).

$C_{10}H_{13}O_5N$. Ber. N 6,17. Gef. N 6,25.

Neutrales oxalsaures p-Phenetidin. Schmelzpunkt 201°. 0,2226 *g* Substanz : 14,4 *ccm* N (14°, 772 *mm*).

$C_{18}H_{24}O_6N_2$. Ber. N 7,70. Gef. N. 7,73.

Saures oxalsaures β-Naphthylamin. Schmelzpunkt 176°. 0,2296 *g* Substanz : 12,3 *ccm* N (19°, 768 *mm*).

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. N 5,95. Gef. N 6,21.

Neutrales oxalsaures β-Naphtylamin. Schmelzpunkt 181°. 0,2489 *g* Substanz : 16,5 *ccm* N (16°, 744 *mm*).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$. Ber. N 7,37. Gef. N 7,53.

## Succinate.

Saures bernsteinsaures o-Toluidin. 0,2466 *g* Substanz : 14,0 *ccm* (14°, 750 *mm*).

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. N 6,22. Gef. N 6,59.

Saures bernsteinsaures as. m-Xylidin. 0,2281 *g* Substanz : 12,5 *ccm* N (20°, 756 *mm*).

$C_{12}H_{17}O_4N$. Ber. N 5,86. Gef. N 6,24.

Saures bernsteinsaures o-Anisidin. 0,2752 *g* Substanz : 14,6 *ccm* N (16°, 758 *mm*).

$C_{11}H_{15}O_5N$. Ber. N 5,81. Gef. N 6,17.

Saures bernsteinsaures β-Naphtylamin. 0,2985 *g* Substanz : 15,3 *ccm* N (19°, 752 *mm*).

$C_{14}H_{17}O_4N$. Ber. N 5,32. Gef. N 5,83.

## Kondensationsprodukte.

Oxal-o-toluidsaures o-Toluidin. Schmelzpunkt 153°. 0,1789 *g* Substanz : 15,5 *ccm* N (17°, 762 *mm*).

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9,79. Gef. N 9,85.

Oxal-o-Anisidsäure. Schmelzpunkt 159°. 0,2593 *g* Substanz : 15,8 *ccm* N (15°, 772 *mm*).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7,20. Gef. 7,25.

m-Nitrooxanilsäure. Schmelzpunkt 158°. 0,2451 *g* Substanz : 28,6 *ccm* N (17°, 762 *mm*).

$C_8H_6O_5N_2$. Ber. N 13,34 Gef. N 13,58.

p-Nitrooxanilsäureäthylester. Schmelzpunkt 168°. 0,1163 *g* Substanz : 12,4 *ccm* N (24°, 759 *mm*).

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 11,77. Gef. N 11,90.

β-naphtyloxaminsaures β-Naphtylamin. 0,2584 *g* Substanz : 17,7 *ccm* N (17°, 764 *mm*).

$C_{22}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 7,73. Gef. N 7,99.

Greifswald, Chemisches Institut.

---

## 548. G. Fendler und O. Kuhn: Über das fette Öl der Samen von Manihot Glaziovii.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 12. Dezember 1905.

Durch das Kolonialwirtschaftliche Komitee in Berlin ging unserem Institut ein Posten Samen von Manihot Glaziovii zu. Diese Euphorbiacee ist als kautschukliefernder Baum bekannt. Die Samen waren im Auftrage der Lindi Handels- und Pflanzungsgesellschaft in grösseren Quantitäten gesammelt worden. Da sie ausser für Saatzwecke bisher keine Verwendung finden, so war es von Wert, festzustellen, ob sie sich zur Ölgewinnung eignen.

Angaben über den Ölgehalt der Manihotsamen oder über die Eigenschaften des in denselben enthaltenen Öles haben wir in der uns zugänglichen Literatur nicht aufgefunden.

Die Samen sind durchschnittlich etwa 14—15 *mm* lang, 10 bis 11 *mm* breit und 6—7 *mm* dick, flach-eiförmig. Die Samenschale ist glänzend, meist dunkelbraun, mit braungelber Sprenkelung (ähnlich gezeichnet wie diejenige der Rizinussamen), hart, spröde, verhältnismässig sehr dick (1—2 *mm*) und umschliesst einen weissen, ihr fest anliegenden Kern.

| | | |
|---|---|---|
| 100 Samen wiegen . . . . | 53 *g*. | |
| Hiervon entfallen auf die | | |
| Samenschalen . . . . . . | 39,5 *g* = | 74,5 pCt. |
| Kerne . . . . . . . . . . | 13,5 „ = | 25,5 „ |
| Die Kerne enthalten: | | |
| Feuchtigkeit . . . . . . . . . . . | | 5,18 pCt. |
| Ätherextrakt . . . . . . . . . . . | | 35,20 „ |
| Die Schalen enthalten: | | |
| Feuchtigkeit . . . . . . . . . . . | | 6,66 pCt. |
| Ätherextrakt . . . . . . . . . . . | | 1,31 „ |
| Mithin enthalten die ganzen Samen: | | |
| Kernfett (Ätherextrakt) . . . . . . | | 8,98 pCt. |
| Schalenfett (Ätherextrakt . . . . . | | 0,96 „ |
| Gesamtfett (Ätherextrakt) . . . . . | | 9,94 pCt. |

Da der bröckelige Kern der harten Samenschale fest anliegt, ist ein Trennen von Kern und Schale äusserst mühsam und zeitraubend. Um ein grösseres Quantum des Manihotöles für die Untersuchung zu gewinnen, wurde daher eine grössere Menge der Samen samt der Schale zerstossen und mit Äther perkoliert. Das Öl wurde nach dem Abdestillieren des Äthers von den letzten Anteilen desselben durch längeres Erwärmen im Kohlensäurestrome befreit und alsdann filtriert.

Das so erhaltene Manihotöl blieb auch bei längerer Aufbewahrung klar, es ist grünlichgelb (olivengrün), im Geruch an Olivenöl erinnernd, und schmeckt etwas bitterlich, kratzend. Es mischt sich klar mit Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylalkohol usw., mit Petroläther unter opaleszierender Trübung, nicht mit absolutem Alkohol und Eisessig.

Das Öl beginnt bei + 4° C. sich zu trüben und ist bei — 17° C. noch nicht fest.

Im übrigen ergab die Untersuchung folgende Werte:

| | |
|---|---|
| Spezifisches Gewicht bei 15° C. . . . | 0,9258 |
| Verseifungszahl . . . . . . . . . . | 188,6 |
| Reichert-Meisselsche Zahl . . . . . | 0,7 |
| Jodzahl (nach v. Hübl) . . . . . . . | 137,0 |
| Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen[1]) | 0,90 pCt. |

1) Nach der Bömerschen Methode bestimmt. S. Bömer, Zeitschrift für Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **1**, 38—39 (1889), und Fendler, Ber. d. Deutschen Phar. Ges. **14**, 156 (1904).

Gehalt an Glyzerin[1] . . . . . . . . 10,6 pCt.
Refraktometeranzeige im Zeissschen Butterrefraktometer bei 40° C. . . . 62,9
Die Elaidinprobe trat nicht ein.

Der Gehalt des frisch extrahierten Öles an freien Fettsäuren betrug 1,10 pCt., auf Ölsäure berechnet, entsprechend einer Säurezahl von 2,18.

Das auf einer Glasplatte dünn ausgestrichene Öl trocknete erst nach Verlauf von mehreren Wochen völlig ein; bei 55° C. ist der Trockenprozess nach etwa 10 Stunden beendet.

Für das Sauerstoffaufnahmevermögen wurden mittels der Livacheschen Probe[2] folgende Zahlen gefunden. Die Gewichtszunahme des Öles betrug:

| | a | b |
|---|---|---|
| Nach 2 Tagen . . . . . | 0,61 pCt. | 1,03 pCt. |
| „ 3 „ . . . . . | 5,00 „ | 6,58 „ |
| „ 4 „ . . . . . | — | 8,33 „ |
| „ 5 „ . . . . . | 8,4 „ | 8,33 „ |
| „ 6 „ . . . . . | 8,5 „ | 8,33 „ |
| „ 7 „ . . . . . | 8,8 „ | — |

Die Untersuchung der Fettsäuren ergab folgende Werte:

| | |
|---|---|
| Spezifisches Gewicht bei 25° C. . . . | 0,8984 |
| Schmelzpunkt . . . . . . . . . . . | + 23,5°C. |
| Erstarrungspunkt . . . . . . . . . | + 20,5°C. |
| Säurezahl . . . . . . . . . . . . | 197,6 |
| Verseifungszahl . . . . . . . . . | 200,1 |
| Mittleres Molekulargewicht . . . . . | 280,7 |
| Azetylsäurezahl . . . . . . . . . | 179,9 |
| Azetylverseifungszahl . . . . . . . | 200,6 |
| Azetylzahl . . . . . . . . . . . . | 20,7 |
| Jodzahl (nach v. Hübl) . . . . . . | 143,1 |
| Jodzahl der flüssigen Fettsäuren[3] . . | 163,6 |
| Gehalt an festen Fettsäuren . . . . | 10,97 pCt. |
| Gehalt an flüssigen Fettsäuren . . . | 89,03 „ |
| Schmelzpunkt der festen Fettsäuren . . | 54° C. |

Bei einer technischen Verwendung würde das Manihotöl wohl in erster Linie für die Seifenfabrikation in Betracht kommen. Es

1) Nach Benedikt und Zsigmondy mod. von Allen (Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 242).

2) Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 523.

3) Nach Wallenstein und Fink, Chem. Zeitung 18, 1190 (1894).

erscheint jedoch sehr fraglich, ob sich seine Gewinnung lohnt, da es vermutlich auch in der Praxis notwendig sein wird, Kerne samt Schalen zu extrahieren, wobei die recht geringe Ausbeute von rund 10 pCt. erhalten wird.

---

# Eingänge für die Bibliothek.

1. **Meyer, R.:** Jahrbuch der Chemie. Braunschweig 1905.
2. **Freemann:** Minnesota Plant Diseases. St. Paul 1905.
3. Micrococcus fallax. Thèse. Paris 1905.
4. Contribution à l'étude des ferments solubles oxydants indirects. Thèse. Paris 1905.
5. Combinaisons de sulfobismuthises métalliques etc. Thèse. Paris 1905.
6. Constitution de la jodure d'hexyle de la mannite. Thèse. Paris 1905.
7. Recherches anatomiques sur les lobéliacées. Thèse. Paris 1905.
8. Du compte-goutte normal. Thèse. Paris 1905.
9. Contribution a l'étude de quelques échantillons de gomme. Thèse. Paris 1905.
10. Étude historiques sur la Pharmacie en Bougogne avant 1803. Thèse Dijon 1905.
11. Étude sur la Recherche du mouillage dans le lait par le Réfractomètre. Thèse. Paris 1905.
12. Contribution a l'étude anatomiques et pharmacologique des Combrétacées. Thèse 1905.
13. Contribution a l'étude anatomiques des Plantes à Gutta Percha etc. Thèse. Paris 1905.
14. **Rein, J.:** Über die geographische Verbeitung der Erdnuss und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel. Sonderabdruck.

---

# Bücherbesprechungen.

580. **Hausschatz des Wissens.** Abteilung III, Bd. 5: Die Chemie, von Dr. Max Vogtherr. Mit 421 Abbildungen im Texte und 5 Tafeln in feinstem Farbendruck. — Verlag von J. Neumann in Neudamm.

Vogtherr hat ein sehr hübsches Buch über Chemie geschrieben. Es wendet sich wohl in erster Linie an die gebildete Laienwelt, welcher es in musterhafter, leichtverständlicher Darstellung die Haupttatsachen der

Chemie unterbreitet und die Bedeutung derselben für die Industrie erläutert; aber Vogtherrs Buch wird auch demjenigen, welcher die Chemie als Fachstudium zu betreiben gedenkt, ein verlässlicher erster Führer sein. Vogtherr verstand es, das Interesse für den Gegenstand dadurch wachzurufen, dass er den Text mit zahlreichen, zum Teil vortrefflichen Abbildungen geschmückt hat, auch die Bilder unserer hervorragendsten und führenden Chemiker dem Leser vor Augen führt.

Man wird in dem Buche nicht überall eine Vertiefung des Gegenstandes erwarten dürfen. Das lag nicht im Bestreben des Verfassers, denn er musste sich immer vergegenwärtigen, dass er aus dem gewaltigen Gebiet der Chemie nur das Wichtigste herauszuheben hatte, um es gebildeten Laien in verständlicher Form darzubieten. Dabei konnten natürlich Spezialuntersuchungen nur insoweit berücksichtigt werden, als sie zum Verständnis des chemischen Geschehens bei solchen Prozessen notwendig sind, die eine industrielle Bedeutung besitzen. Aber hier zeigt Vogtherr oft in ausgezeichneter Weise, dass er in der chemischen Technik sich umgesehen hat. Vortrefflich, weil anschaulich und erschöpfend, sind z. B. die Kapitel geschrieben über die Gewinnung des Eisens und Stahls, über die Glasfabrikation, über die Herstellung der Tonwaren und des Porzellans. Bei der Schwefelsäurefabrikation hätten die Apparaturen abgebildet und erläutert werden können, die zur Gewinnung von Schwefeltrioxyd nach dem Kontaktverfahren in der Grossindustrie benutzt werden. Die Metalle Blei, Kupfer und besonders auch Gold haben eine rühmenswerte Behandlung erfahren.

Der organische Teil der Chemie ist leider teilweise etwas zu knapp fortgekommen. Einige technisch wichtige organisch-chemische Produkte sind allerdings in ausreichender und zum Teil vortrefflicher Weise behandelt. Das ist der Fall bei dem Kapitel der Kohlenhydrate, wo die Rübenzuckergewinnung ausführlich erläutert ist; auch die Darstellung der Seifen- und Glyzerinfabrikation, sowie vor allem der Indigofabrikation, der Bierbrauerei u. a. sind dem Verfasser sehr gut gelungen. Man ist in der Lage, besonders unter Berücksichtigung der entsprechenden Abbildungen, sich eine klare Vorstellung von den Vorgängen zu machen.

Wenn das gross angelegte Neumannsche Werk sich einen Hausschatz des Wissens nennt, so hat der von Vogtherr bearbeitete chemische Teil sicher dazu beigetragen, dem Namen Ehre zu machen.

Thoms.

---

581. **Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe, sowie zur toxikologisch und medizinisch-chemischen Analyse** nebst einer kurzen Einführung in präparative Arbeiten und in die Gewichts- und Massanalyse namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. Karl Arnold, Professor der Chemie in Hannover. Fünfte verbesserte und ergänzte Auflage. Mit 17 Tabellen und 59 Abbildungen. Verlag von Carl Meyer (Gustav Prior), Hannover und Berlin W.

Die neue Auflage hat eine durchgreifende Umarbeitung und bedeutende Erweiterung erfahren, sodass der Umfang des Buches auf 278 Seiten gestiegen ist. Der zu behandelnde Stoff ist in recht zweckmässiger Weise auf sieben Abteilungen verteilt, von denen 1—4 die anorganische, 5—7 die organische, die toxikologisch- und medizinisch-chemische Analyse umfasst. Jede dieser beiden Hälften ist übrigens für sich als Sonderabdruck erhältlich.

Die erste Abteilung „Allgemeines über die chemische Analyse" enthält ein vortrefflich geschriebenes Kapitel über „Ionentheorie und Massenwirkungsgesetz". In leicht verständlicher Weise werden hier die Grundlagen dieser Theorien gegeben und an einfachen Beispielen erörtert. Ein zu weites Eindringen in diese Gebiete ist indessen vermieden worden, da der Herr Verfasser — wie viele andere — eine umfassende Anwendung der Ionentheorie in einem Buche, welches namentlich zur Einführung in die analytische Chemie bestimmt ist, nicht für ratsam hält. Dementsprechend ist in den folgenden Abteilungen die Ionentheorie nur in engen Grenzen berücksichtigt worden. In dem zweiten Abschnitte der ersten Abteilung des Buches werden eine Reihe chemischer Apparate und Manipulationen besprochen, so Bunsenbrenner, Lötrohr, Wasser-, Öl-, Luft-, Sandbad, Gasentwicklungs- und Destillationsapparate, Schneiden und Biegen von Glasröhren, Filtrieren, Auflösen, Arbeiten mit dem Scheidetrichter usw. Dieser Abschnitt, aus dem reiche praktische Erfahrung spricht, ist zweifellos sehr wertvoll, da der Anfänger aus ihm selbständig die Art der Handhabung chemischer Apparate entnehmen kann. Häufig ist er ja nur auf Fragen angewiesen und auf das, was er von Erfahreneren absehen kann, wobei bei der Kürze des Studiums oft genug Lücken verbleiben.

Die zweite Abteilung bespricht die Zusammensetzung und die Herstellung der gebräuchlichen chemischen Reagenizen, sie kann gleichzeitig als Einführung in präparative Arbeiten dienen, da vielfach Darstellungsvorschriften gegeben sind.

Die dritte Abteilung enthält auf 90 Seiten eine Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Stoffe. Zuerst werden die Reaktionen der wichtigsten Metalle und Säuren gegeben, dann folgt ein systematischer Gang für die Analyse, der auf 12 Tabellen weiter erläutert ist. Obgleich nicht bezweifelt werden soll, dass sich nach dieser Anleitung vortrefflich analysieren lässt, so kann doch die Fülle des auf diesen 30 Seiten Tabellen enthaltenen Materials verwirrend wirken. Der Wert dieser Tabellen wäre vielleicht für den Anfänger grösser, wenn weniger auf Spezialfälle eingegangen worden wäre, dafür aber bei den Stellen im Gange der Analyse, wo erfahrungsgemäss die meisten Fehler gemacht werden, geeignete Hinweise gebracht worden wären. Dass z. B. Schwefelkupfer in Schwefelammon zum Teil löslich ist und dann beim Nachweis des Antimons häufig Schwierigkeiten bereitet, ist aus der Tabelle nicht zu ersehen. Ebenso hätte betont werden können, dass ein längeres Erwärmen des Ammonkarbonatniederschlages nötig ist, wenn man nicht beim Magnesiumnachweis Schwierigkeiten begegnen will.

Die Einführung in die quantitative Analyse — in der vierten Abteilung des Buches enthalten — ist wohl zu kurz, um für den studierenden Pharmazeuten ein besonderes Buch entbehrlich zu machen. Für den Unterricht der Mediziner, für den sie besonders bestimmt ist, dürfte sie bei der klaren Darstellung und der geschickten Auswahl der angeführten Beispiele sehr geeignet sein.

Die fünfte Abteilung führt bereits in das Gebiet der organischen Chemie. Der Studierende wird hier mit einer Reihe wichtiger organischer Stoffe aus den verschiedensten Körperklassen bekannt gemacht. Auf die für den Analytiker weniger wichtige Konstitution wird nicht eingegangen, hingegen sind die Reaktionen der besprochenen Körper sehr ausführlich abgehandelt. Die Auswahl der etwa 50 Verbindungen ist eine recht glückliche, vielleicht wären aber die Aldehydreaktionen richtiger am Formaldehyd, als dem therapeutisch wichtigeren, statt am Azotaldehyd erörtert worden. — Wenn es bei Phenol heisst: „Phenol wird fälschlich Karbolsäure genannt", so drückt diese Fassung wohl nicht ganz aus, was gemeint ist. — Bei den Alkaloidreaktionen hätten auch die für Koffeïn, das dem Mediziner, Pharmazeuten und Toxikologen recht oft begegnet, aufgenommen werden können. — Bei Morphin und Kodeïn fehlen noch die schönsten und empfindlichsten Reaktionen, die wir haben, nämlich die mit Formalinschwefelsäure.

Die sechste Abteilung gibt in knapper Form den Gang für die toxikologische Analyse, die siebente und letzte Abteilung beschäftigt sich mit der Analyse des Harns, des Blutes, der Galle, des Mageninhaltes usw.

Die vorstehend gegebene Übersicht über die Einteilung des Stoffes zeigt zugleich, wie reichhaltig der Inhalt des Buches ist. Das Werk enthält eine Fülle des Wissenswerten in geschickter Auswahl und in übersichtlicher Anordnung. Da zudem die Darstellung klar, die Angaben zuverlässig sind, so kann die Benutzung des Werkes den Kreisen, für die es bestimmt ist, in jeder Hinsicht empfohlen werden.

C. Mannich.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. F. Goldmann in Berlin C., Alexanderstr. 33.
Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.